



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Caractérisation des dangers des produits et évaluation des risques  
d'explosion d'ATEX, contribution à l'amélioration de la sécurité des  
procédés industriels**

THESE

présentée et soutenue publiquement le 6 décembre 2012

pour l'obtention du

**Doctorat de l'Université de Lorraine**  
**Spécialité Génie des Procédés et des Produits**

par

Agnès JANÈS

**Composition du jury**

André LAURENT	Professeur émérite - Université de Lorraine	Président
Jean-Marie FLAUS	Professeur - Grenoble INP	Rapporteur
Michel MOLIERE	Docteur ingénieur - General Electric	Rapporteur
Olivier DUFAUD	Maître de conférences HDR - Université de Lorraine	Examineur
Walter KURTZMANN	Ingénieur - UEM	Examineur
Laurent PERRIN	Professeur - Université de Lorraine	Examineur
Dominique BALMELLI	Université de Lorraine	Invitée
Michel BUES	Professeur - Université de Lorraine	Invité
Dominique MAILLOT	DREAL Lorraine	Invitée

## TABLE DES MATIERES

<b>1. NOMENCLATURE</b> .....	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCTION</b> .....	<b>9</b>
<b>3. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA REACTIVITE DES PRODUITS</b> .....	<b>11</b>
3.1 Classification réglementaire des dangers physico-chimiques des substances et des mélanges .....	12
3.1.1 Evolutions récentes.....	12
3.1.2 Impact sur la classification des produits – Cas de la filière du biodiesel ..	16
3.1.3 Un exemple de travaux d’amélioration d’un essai de caractérisation : la méthode ONU N.5 .....	20
3.1.4 Synthèse.....	36
3.2 Caractérisation du risque de formation et d’inflammation d’ATEX associé à la mise en œuvre de produits combustibles .....	38
3.2.1 Généralités relatives aux essais destinés à évaluer et à maîtriser le risque d’explosion d’ATEX.....	38
3.2.2 Travaux concernant l’amélioration de la caractérisation de la sensibilité des poussières aux étincelles .....	49
3.2.3 Travaux consacrés à l’amélioration de la caractérisation de la sensibilité aux ambiances et aux surfaces chaudes .....	58
3.2.4 Synthèse.....	71
3.3 Caractérisation de la réactivité de produits particuliers .....	73
3.3.1 Inflammabilité des mélanges ternaires méthane/oxygène/dioxyde de carbone.....	73
3.3.2 Formation d’ATEX dans des réservoirs contenant des carburants alternatifs .....	77
3.3.3 Réactivité des méthoxydes de sodium ou de potassium mis en œuvre comme catalyseurs pour la production de biodiesel .....	80
3.3.4 Synthèse.....	85
<b>4. EVALUATION ET GESTION DES RISQUES D’EXPLOSION D’ATEX DANS LES PROCEDES INDUSTRIELS</b> .....	<b>86</b>
4.1 Contexte législatif, réglementaire et normatif .....	86
4.1.1 Législation européenne.....	87
4.1.2 Législation française .....	92
4.1.3 Difficultés d’application de la réglementation .....	95
4.1.4 Normes et guides disponibles .....	98

4.2	Analyse du retour d'expérience relatif aux explosions d'ATEX poussière dans les lieux de travail .....	104
4.2.1	Méthode.....	104
4.2.2	Résultats.....	105
4.3	Proposition de principes pour la maîtrise des risques associés aux ATEX.....	109
4.3.1	Description des étapes de l'évaluation des risques .....	109
4.3.2	Réduction des risques d'incendie et d'explosion associés à la mise en balle des emballages métalliques contenant des générateurs d'aérosols .....	125
4.3.3	Synthèse.....	136
<b>5.</b>	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>137</b>
<b>6.</b>	<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>140</b>
<b>7.</b>	<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>142</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCES .....</b>	<b>145</b>
<b>9.</b>	<b>LISTE DES PUBLICATIONS.....</b>	<b>156</b>

## REMERCIEMENTS

J'adresse en premier lieu mes remerciements au Professeur Laurent Perrin, du Laboratoire Réaction et Génie des Procédés et directeur de cette thèse, pour ses conseils avisés tout au long de ce projet.

En second lieu, j'exprime ma reconnaissance à Olivier Dufaud ainsi que Bruno Debray, qui ont accepté de relire mon manuscrit. Je remercie plus généralement tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour leurs remarques pertinentes et constructives.

De nombreuses autres personnes ont contribué à la réalisation de ce travail. Je tiens tout particulièrement à remercier les techniciens des laboratoires d'inflammabilité et d'explosivité des pulvérulents, gaz et vapeurs de la Direction des Risques Accidentels de l'INERIS : Jérôme Engler, Max Frémine, Peggy Guez, Pierre-Alexandre Le Lore, Daniel Morainvillers et Benoit Tribouilloy, qui ont contribué à l'obtention des résultats expérimentaux exploités.

Par ailleurs, je souhaite adresser quelques mots à tous mes collègues du pôle Substances et Procédés de la Direction des Risques Accidentels de l'INERIS, et en particulier à son responsable, Michel Demissy, à la responsable de l'unité Caractérisation des Substances et des Réactions, Delphine Tigréat, ainsi qu'à Guy Marlair, référent technique, pour l'intérêt et l'attention qu'ils ont porté à ce projet.

J'exprime toute ma reconnaissance à Jacques Chaineaux, référent technique du pôle Substances et Procédés, pour sa rigueur et son expertise, ainsi que pour sa confiance.

Je remercie également les secrétariats successifs et l'assistante de gestion du bâtiment 12 de l'INERIS, et particulièrement Dominique Constant, Claudine Doucet, Wingrid Agapit et Virginie Bouteloup ainsi que Christine Fivet, secrétaire de l'école doctorale Ressources, Procédés, Produits, Environnement, pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Mes pensées vont également aux anciens collègues de l'unité Sécurité des Procédés de la Direction des Risques Accidentels et du bâtiment 12 de l'INERIS qui m'avaient accueilli chaleureusement en 2002, et en particulier à Roland Lödel, Jacques Denis, Antoinette Accorsi et Lionel Perrette.

Enfin, je remercie le service formation de l'INERIS, qui a contribué au financement de ce projet.

## 1. NOMENCLATURE

Cp	chaleur spécifique à pression constante (J/g)
Cv	chaleur spécifique à volume constant (J/g)
$(dP/dt)_{\max}$	vitesse maximale de montée en pression (bar/s)
E	énergie d'activation
h	coefficient global d'échange surfacique par convection ( $W.m^{-2}.K$ )
Kst	coefficient de violence d'explosion des poussières ( $bar.m.s^{-1}$ )
Kg	coefficient de violence d'explosion des gaz et vapeurs ( $bar.m.s^{-1}$ )
Patm	pression atmosphérique (Pa)
P <sub>max</sub>	surpression maximale d'explosion (bar)
Psat	pression de vapeur saturante (Pa)
r	dimension (m)
T	température (K)
Ta	température ambiante (K)
Te	température de l'étuve à la condition critique (K)
Ts	température de surface (K)
Teb	température d'ébullition ( $^{\circ}C$ )
T <sub>0</sub>	température à l'intérieur du matériau, au point le plus isolé thermiquement (K)
T <sub>p</sub>	température de la plaque (K)
V	volume du récipient d'essai ( $m^3$ )
M	paramètre global (lié à l'énergie d'activation et à la constante R)
N	paramètre global (lié notamment à Cp, $\Delta H$ et $\rho$ )
R	constante des gaz parfaits ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
z	dimension (m)

## Symboles grecs

$\alpha$	nombre de Biot
$\beta$	constante géométrique
$\delta_c$	facteur de forme
$\lambda$	conductivité thermique du produit ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
$\rho$	masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\Delta H$	enthalpie de réaction ( $\text{J}/\text{mol}$ )

## Acronymes et abréviations

API	American Petroleum Institute – Institut Américain du pétrole
ARSST	Advanced Reactive System Screening Tool – Calorimètre pseudo-adiabatique en cellule ouverte
ARC	Accelerating Rate Calorimetry - – Calorimètre pseudo-adiabatique en cellule fermée
ARIA	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents
ASTM	American Society for Testing and Material - Société américaine pour les essais et les matériaux
ATD-ATG	Analyse Thermique Différentielle couplée à une analyse Thermique Gravimétrique
ATEX	Atmosphère Explosive
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung – Institut fédéral Allemand pour la recherche et les essais sur les produits
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles
BIA	Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit – Institut Allemand d'assurance de la santé et de la sécurité au travail
BLEVE	Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion – Explosion de vapeur en expansion provenant d'un liquide en ébullition
CARSAT	Caisses d'Assurance Retraite et de la Santé au Travail
CE	Communautés européennes
CEI	Commission Electrotechnique Internationale
CEE	Communauté Economique Européenne
CEN	Comité européen de Normalisation
CENELEC	Comité européen de normalisation électrotechnique

CERCHAR	Centre de recherche de Charbonnages de France
CFC	Chloro-Fluoro-Carbones
CHSCT	Comité d'Hygiène, de Sécurité et des Conditions de Travail
CLO	Concentration Limite en Oxygène
CLP	Classification, Labelling and Packaging – Classification, étiquetage et emballage
CRAM	Caisse Régionale d'Assurance Maladie
DG	Direction générale
DRA	Direction des Risques Accidentels
DMT	Deutsche Montan Technologie
DRT	Direction des Relations du Travail
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie différentielle à balayage
DUT	Diplôme Universitaire de Technologie
EEAG	Ester Ethylique d'Acide Gras
EINECS	Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes
EMI	Energie Minimale d'Inflammation
EN	Norme Européenne
ETI	Etuve isotherme
FAME	Fatty Acid Methyl Ester - Ester méthylique d'acide gras
FPA	Fire Propagation Apparatus – Calorimètre de combustion
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
ICPE	Installations Classées pour la protection de l'environnement
IFA	Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung – Institut Allemand d'assurance de la santé et de la sécurité au travail
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRS	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
IP	Institute of Petroleum – Institut Britannique du pétrole
ISO	International Standard Organization – Organisation de normalisation internationale



JOCE	Journal Officiel des Communautés Européennes
JORF	Journal Officiel de la République Française
LIE	Limite Inférieure d'Explosivité
LSE	Limite Supérieure d'Explosivité
NF	Norme Française
NFPA	National Fire Protection Association – Association Américaine pour la prévention et la protection contre les incendies
ONU	Organisation des Nations Unies
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals - Enregistrement, évaluation, autorisation et restriction des produits chimiques
RFA	République Fédérale d'Allemagne
SGH	Système Global Harmonisé
TAI	Température d'Auto-Inflammation
T <sub>LIE</sub>	Température à la LIE – Point inférieur d'explosion
TMI	Température Minimale d'Inflammation
US-FAA	United States Federal Aviation Administration – Administration fédérale de l'aviation Américaine
UVCE	Unconfined Vapour Cloud Explosion – Explosion d'un nuage de gaz non confiné

## **2. INTRODUCTION**

Les explosions accidentelles impliquant les procédés industriels et provoquées par des gaz, vapeurs ou poussières comptent peu dans les statistiques relatives à la fréquence des accidents. Néanmoins, souvent invalidantes et meurtrières, leurs conséquences humaines et matérielles sont en général lourdes.

C'est pour réduire à la fois la fréquence et la gravité des accidents liés à la mise en œuvre de produits dangereux que l'Union Européenne a notamment adopté en 1999 une directive visant spécifiquement les risques liés à l'exposition des travailleurs aux atmosphères explosives, de même que les règlements REACH et CLP, respectivement en 2006 et 2008.

En particulier, ces réglementations imposent l'évaluation des dangers physico-chimiques des produits dangereux. La connaissance des dangers présentés par les substances et les mélanges est en effet un facteur clé dans la prévention et la réduction des risques. Dans le cas particulier des explosions d'atmosphères explosives, la caractérisation approfondie de l'inflammabilité et de l'explosivité est également nécessaire pour mettre en évidence les conditions dans lesquelles une atmosphère explosive peut se former et être enflammée. Une fois les dangers des produits identifiés et évalués, ceux-ci pourront être confrontés aux conditions de fonctionnement du procédé dans lesquels ils sont stockés ou mis en œuvre, afin d'évaluer les risques et de définir et dimensionner les mesures de prévention et de protection adaptées.

L'expérience montre que l'application des exigences réglementaires apparues ces dix dernières années révèle des difficultés certaines, du fait de leur caractère parfois novateur, d'obstacles identifiés sur le plan métrologique, ou encore de leur méconnaissance persistante par les employeurs certains de secteurs d'activité particuliers.

Les travaux décrits dans le présent mémoire sont consacrés en premier lieu à la caractérisation réglementaire des dangers physico-chimiques des substances et des mélanges, ainsi qu'à l'évaluation de l'aptitude des produits inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de poussière à générer des atmosphères explosives et à être enflammés.

En second lieu, ces travaux s'attachent à mettre en évidence les éléments essentiels du contexte réglementaire, normatif et méthodologique sur les thèmes des atmosphères explosives et de l'évaluation des risques associés. Le présent mémoire détaille et commente ensuite une méthode d'étude du risque associé à la formation d'atmosphères explosives dans les installations industrielles, compatible avec les exigences réglementaires applicables.

Les travaux exposés dans le présent mémoire sont le reflet des travaux que j'ai eu l'opportunité de mener à la Direction des Risques Accidentels (DRA) de l'INERIS, depuis 2002.

La DRA étudie la chaîne des risques accidentels dans sa globalité. Ses domaines de compétences sont les essais en grandeur réelle, la modélisation, la prévention des risques, les barrières de sécurité, l'appui technique aux situations de crise et le retour d'expérience. Ses activités s'articulent autour de trois axes : la recherche, l'appui technique aux pouvoirs publics et les prestations aux entreprises et aux collectivités locales.

Les fonctions qui m'ont été confiées au cours de ces dix dernières années sont centrées autour de trois métiers : l'expertise, la formation professionnelle et la recherche appliquée dans le champ de la sécurité des procédés.

Mon activité professionnelle m'a ainsi permis d'approfondir les thématiques telles que la caractérisation des dangers des produits ainsi que les incendies et les explosions d'atmosphères explosives (ATEX) gaz, vapeurs et/ou poussières, chacune sous les aspects réglementaire, expérimental et enfin industriel.

Concernant les activités d'expertise, il s'agit essentiellement d'analyses de risques et de définition de mesures techniques et organisationnelles de prévention et de protection, de recherche de processus accidentels ou encore de travaux de caractérisation de la réactivité de produits particuliers. Ce volet relatif à l'expertise est fondamental, car il permet de cerner au mieux les problématiques industrielles dans le domaine de la sécurité des procédés et favorise la définition des besoins de recherches.

Les actions de recherche entreprises à l'INERIS s'inscrivent dans la continuité des premiers travaux engagés à l'occasion de mon mémoire de fin d'études d'ingénieur, consacré à l'évaluation des risques d'explosion d'ATEX, tout en élargissant les préoccupations à la mise en évidence des dangers associés aux produits.

Ainsi, l'amélioration et/ou le développement d'outils destinés à la caractérisation de la réactivité des substances et des mélanges d'une part, et d'évaluation des risques de formation et d'inflammation d'ATEX d'autre part, sont les thématiques générales des travaux réalisés ou en cours.

Pour mener à bien ces travaux, j'ai eu l'opportunité d'encadrer un étudiant de master et 11 stagiaires de DUT.

Ces travaux de recherche ont fait l'objet de 10 publications et de 13 communications écrites ou orales dans des congrès internationaux.

Le présent mémoire s'articule autour de la problématique de la sécurité des procédés mettant en œuvre des produits combustibles. Il est développé suivant les axes de la caractérisation expérimentale de la réactivité des produits et de l'évaluation et de la gestion des risques d'explosion d'atmosphères explosives.

Les synthèses bibliographiques et le contexte correspondants aux différents sujets évoqués ne sont pas rappelés de façon exhaustive dans ce mémoire, mais peuvent être consultées par le lecteur dans le recueil des publications associé.

### **3. CARACTERISATION EXPERIMENTALE DE LA REACTIVITE DES PRODUITS**

La connaissance des dangers présentés par les produits est indispensable pour évaluer et gérer les risques associés à leur fabrication, leur stockage, leur transport et leur mise en œuvre. La caractérisation de ces dangers nécessite la conception de procédures expérimentales suffisamment fiables et la définition de critères et de seuils de classification adaptés aux performances métrologiques des méthodes d'essai. L'application d'un cadre décisionnel, qu'il soit prescrit aux niveaux international, communautaire ou national, pour la gestion des risques générés par le stockage, le transport ou l'utilisation des produits considérés comme dangereux demande une certaine harmonisation des méthodes d'essai et des critères et seuils de classification. Des travaux de recherche appliquée spécifiques sont alors nécessaires pour mettre en évidence et caractériser les paramètres influents sur les résultats des essais. Ceci permet d'identifier les paramètres clés qui doivent être suffisamment cadrés dans les protocoles expérimentaux normalisés, afin de favoriser la reproductibilité des résultats obtenus dans différents laboratoires d'une part et d'assurer une évaluation juste et fidèle des dangers des substances et des mélanges testés. Pour ce faire, la compréhension des phénomènes physico-chimiques qui gouvernent la réactivité des produits est indispensable.

Parmi ces méthodes d'essai, de nombreuses sont normalisées. Certaines d'entre elles ont été introduites dans des textes réglementaires. Un inventaire des textes spécifiquement dédiés à la prévention des explosions avait été dressé en 2003 [1], à l'attention des utilisateurs de ces produits, qu'ils soient employeurs ou travailleurs directement exposés aux risques. Depuis 2009, le règlement Européen CLP (Classification, Labelling and Packaging) [2] a profondément remanié la caractérisation des dangers des substances et des mélanges [3].

Pour autant, l'application de cette réglementation n'est pas suffisante pour couvrir l'intégralité des dangers que peuvent présenter les produits utilisés dans l'industrie. En effet, la connaissance des dangers associés à certains produits nécessite la recherche de caractéristiques de sécurité qui ne sont pas prises en compte dans le règlement CLP, par exemple dans la mesure où elles ne concernent pas un danger intrinsèque à la molécule, mais lié à la formulation du produit. C'est le cas par exemple des poudres combustibles, qui peuvent donner lieu à une explosion d'ATEX.

Ce chapitre est consacré à la caractérisation des dangers physico-chimiques des produits, au sens réglementaire d'une part, et à l'évaluation de leur aptitude à générer des ATEX et à s'enflammer d'autre part. Une troisième partie rend compte de travaux de caractérisation de certains dangers, pour des produits récemment introduits dans l'industrie.

### **3.1 CLASSIFICATION REGLEMENTAIRE DES DANGERS PHYSICO-CHIMIQUES DES SUBSTANCES ET DES MELANGES**

La classification réglementaire des dangers physico-chimiques des substances et des mélanges est définie dans des référentiels qui décrivent les méthodes d'essai à appliquer, ainsi que les critères et les seuils de classement. Ces référentiels permettent d'associer les dangers identifiés à des règles d'exploitation des procédés et de communication relative aux risques, qu'il s'agisse du transport des produits, de leur stockage ou de leur manipulation par des opérateurs. Ces règles peuvent être prescrites par les pouvoirs publics, recommandées par les organismes de prévention ou définies à l'échelle d'un groupe industriel ou d'une entreprise.

Ces référentiels ont connu des évolutions récentes qui sont déjà en partie applicables. Les paragraphes suivants présentent les grandes lignes de ces modifications réglementaires puis rendent compte de travaux visant à mettre en évidence leur impact sur la classification des dangers des produits utilisés dans la filière du biodiesel.

Une des conditions nécessaires pour que l'évaluation réglementaire des dangers des produits soit efficace est la fiabilité des méthodes d'essai associées et la définition de seuils de classement cohérents avec la précision de la méthode. Dans certains cas, ceci fait défaut. Un paragraphe sera consacré à la présentation de travaux relatifs à l'amélioration d'une procédure d'essai et du dispositif expérimental associé.

#### **3.1.1 EVOLUTIONS RECENTES**

Les critères et les méthodes de classification des dangers physiques des substances et préparations utilisés jusqu'ici dans l'Union Européenne ont été définis dès 1967 dans la directive 67/548/CEE [4] dite « directive substances » et dans la directive 1999/45/CE [5], qui traite des « préparations ».

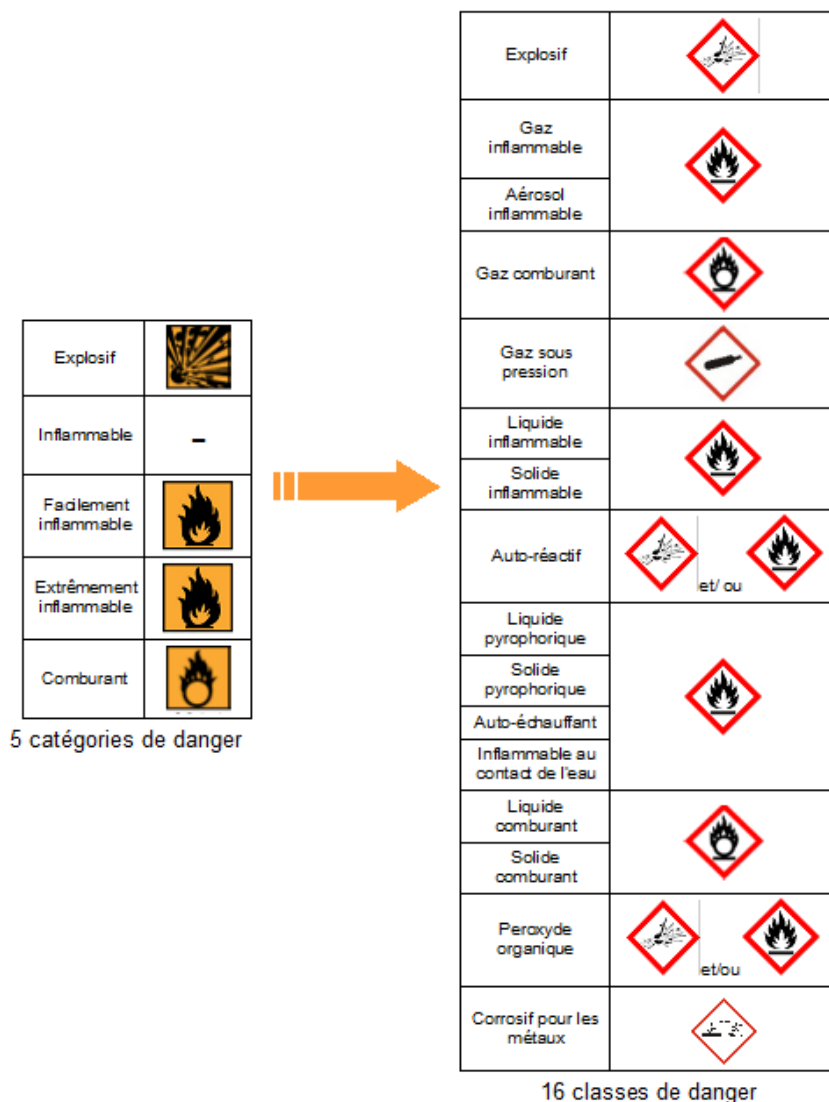
Le règlement européen CLP [2] est entré en vigueur le 20 janvier 2009. Complémentaire au règlement REACH [6], il met en application les recommandations internationales du SGH (Système Général Harmonisé)<sup>1</sup> au sein de l'Union Européenne, décrivant les critères de classification et d'étiquetage des dangers des produits chimiques. Ces recommandations internationales avaient pour objectif une harmonisation de la classification des dangers des produits à l'échelle mondiale, dans la mesure où des réglementations différentes coexistent entre les différents Etats, fédérations, communautés ou groupes d'Etats. Ces différences portent sur les méthodes, critères et seuils de classification, de même que sur l'étiquetage de ces dangers et peuvent constituer un frein aux échanges économiques internationaux lorsqu'il est nécessaire de procéder à de nouveaux essais de classification et/ou à un nouvel étiquetage des emballages, à la rédaction d'une nouvelle fiche de données de sécurité ... Un second objectif de la mise en œuvre du SGH est l'harmonisation de la classification des dangers des produits pour leur utilisation par les consommateurs ou sur les lieux de travail, pour la réglementation de l'activité des sites industriels qui génèrent des risques majeurs et pour le transport des marchandises dangereuses.

Dans le règlement CLP, de nouvelles méthodes associées à de nouveaux critères, induisent une classification encore plus détaillée des dangers physiques des substances et des mélanges. Ces méthodes et critères s'inspirent de ceux utilisés dans le domaine du transport des marchandises dangereuses [7]. Les méthodes d'évaluation des dangers issues de la directive 67/548/CEE se trouvent toutefois sauvegardées dans le règlement (CE) n°440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 [8], établissant des méthodes d'essai conformément au règlement REACH. Ce règlement a été mis à jour par le règlement n°761/2009 du 23 juillet 2009 [9].

Dans le cas des dangers physico-chimiques, l'application du règlement CLP implique la transition de cinq catégories de danger dans le système de classification européen préexistant à seize classes de danger. Ainsi, certaines catégories de danger sont modifiées et de nouvelles classes apparaissent, comme l'indique la figure 1.

---

<sup>1</sup> Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques, désigné aussi par GHS (Globally Harmonized System en anglais). Il a fait l'objet du « livre violet » ONU (1<sup>ère</sup> version en 2003, révisé tous les 2 ans)



*Figure 1 : Transition des 5 catégories de danger aux 16 classes de dangers physiques décrites dans le règlement CLP*





En fonction des évolutions engendrées par l'application du règlement CLP, le tableau 1 ci-dessous répartit les classes de dangers physico-chimiques en trois groupes.

<b>Nouvelles classes de danger</b>		gaz sous pression
		substances et mélanges auto-réactifs
		matières corrosives pour les métaux
<b>Nouvelles classes de danger, mais pour lesquelles les dangers étaient déjà pris en compte dans d'autres classes</b>		aérosols inflammables
		substances et mélanges auto-échauffants
		peroxydes organiques
<b>Classes de danger déjà existantes dans le système préexistant, mais pour lesquelles les procédures, critères ou seuils de classification sont plus ou moins modifiés</b>	différences importantes	substances, mélanges et objets explosibles
		solides comburants
	similitudes	gaz inflammables
		gaz comburants
		liquides inflammables

		solides inflammables
		substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables
		liquides comburants
	strictement identiques	liquides pyrophoriques
		solides pyrophoriques

**Tableau 1 : Répartition des classes de dangers physiques du règlement CLP, en fonction des modifications introduites par rapport au système préexistant**

A titre d'exemple, le tableau 2 ci-dessous présente les modifications de seuils de classification pour la classe de danger des liquides inflammables. Pour cette classe de danger, la classification est rendue plus sévère.

Point d'éclair	< 0°C	< 21°C	< 23°C	≤ 55°C	≤ 60°C
Directive CE/67/548	 Si $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ : Extrêmement inflammable - R12  Si $T_{eb} > 35^\circ\text{C}$ : Inflammable - R11	 Facilement inflammable - R11	Pas de pictogramme Inflammable - R10		Non inclus dans la classe des liquides inflammables
Règlement CLP	 Si $T_{eb} \leq 35^\circ\text{C}$ : Liquide inflammable, Cat. 1 - Danger - H224  Si $T_{eb} > 35^\circ\text{C}$ : Liquide inflammable, Cat. 2 - Danger - H225			 Liquide inflammable, Cat. 3 - Attention - H226	

- $T_{eb}$  : température d'ébullition
- Mentions de danger :
 

R12: Extrêmement inflammable	H224: Liquide et vapeurs extrêmement inflammables
R11: Facilement inflammable	H225: Liquide et vapeurs très inflammables
R10: Inflammable	H226: Liquide et vapeurs inflammables

**Tableau 2 : Comparaison de la classification des liquides inflammables dans l'ancien et le nouveau système**

Les éléments de communication relatifs à ces dangers physiques, en particulier les pictogrammes, sont également modifiés (cf. Fig. 1). Il en est de même pour certains termes employés. Le tableau 3 suivant illustre ces évolutions.

Système préexistant	Règlement CLP
Substance	<b>Substance</b>
Préparation	<b>Mélange</b>
Catégorie de danger	<b>Classe de danger</b> (divisée en une ou plusieurs <b>catégories</b> )



Systeme préexistant	Règlement CLP
Phrases de risque (phrases R) Exemple : R11 : facilement inflammable	<b>Mentions de danger</b> Exemple : H225 : liquide et vapeurs très inflammables
Phrases de sécurité (phrases S)	<b>Conseils de prudence</b> (prévention, intervention, stockage, élimination)

*Tableau 3 : Exemples de modifications de terminologie introduites par le règlement CLP*

Pour certains dangers physiques, l'évaluation expérimentale est obtenue en considérant le produit dans son emballage de transport, alors que les méthodes préexistantes considéraient uniquement les propriétés intrinsèques des substances et préparations.

Cette évaluation doit s'effectuer à partir de données existantes (transport, étiquetage CE, ...) ou sur la base du résultat des épreuves décrites dans les recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses [7]. Lorsque l'application des critères n'est pas simple et directe, il est nécessaire de recourir au jugement d'expert (règlement CLP [2], article 9, paragraphe 3).

Le règlement CLP est un outil essentiel pour la mise en œuvre du règlement REACH. Il modifie sensiblement les règles en matière de classification et d'étiquetage des substances et mélanges et permettra de répondre à l'obligation d'information sur les dangers présentés par les produits chimiques pour leur mise sur le marché.

Ceci concerne tout le cycle de vie des produits chimiques dangereux et donc également tous les acteurs de ce cycle de vie (producteurs, utilisateurs, autorités compétentes, services de secours, ...).

L'abrogation des directives 67/548/CE et 1999/45/CE est attendue pour le 1<sup>er</sup> juin 2015. Cette date correspond à la fin de la période transitoire avant l'application complète du règlement CLP pour les mélanges. La fin de la période transitoire pour les substances a été fixée au 1<sup>er</sup> décembre 2012.

### **3.1.2 IMPACT SUR LA CLASSIFICATION DES PRODUITS – CAS DE LA FILIERE DU BIODIESEL**

En 2009, seize fiches d'analyse comparative correspondant aux seize classes de dangers physiques ont été rédigées [10] par l'INERIS, afin de mettre en évidence les modifications engendrées par l'entrée en vigueur du règlement CLP. Ces travaux ont montré que l'application de nouvelles méthodes conduit dans certains cas à une classification des substances et des mélanges différente de celle obtenue par l'application des méthodes mises en œuvre jusqu'alors. Ceci va conduire dans les prochaines années à la modification de nombreux textes réglementaires communautaires ou nationaux.

La mise en œuvre du règlement CLP implique que chaque secteur d'activité effectue une analyse globale sur les évolutions attendues.

### 3.1.2.1 OBJECTIF ET METHODE

Dans le cas de la filière en plein essor des biocarburants, l'influence de cette nouvelle réglementation sur la filière du biodiesel a été étudiée [11].

Le biodiesel, les matières premières et catalyseurs destinés à sa production, ainsi que ses coproduits ont été étudiés. Pour chacun d'entre eux, les classifications et étiquetages selon la directive 67/548/CEE d'une part et le règlement CLP d'autre part ont été comparés.

### 3.1.2.2 RESULTATS

Le biodiesel est produit à l'échelle industrielle dans l'Union européenne depuis 1992, en grande partie en réponse à des signaux positifs en provenance des institutions de l'UE. Dans le secteur des transports, il peut être utilisé à la fois lorsqu'il est mélangé avec du carburant diesel d'origine fossile et à l'état pur. Aujourd'hui, il y a environ 120 usines dans l'UE produisent annuellement jusqu'à 6,1 millions de tonnes de biodiesel, principalement en Allemagne, Italie, Autriche, France et Suède [12].

Le biodiesel est habituellement produit par la réaction d'une huile végétale ou de graisse animale avec du méthanol (qui est préféré pour des raisons de coût) ou de l'éthanol, en présence d'un catalyseur, pour obtenir les esters méthyliques ou éthyliques, principalement appelés FAME pour l'ester méthylique d'acide gras et EEAG pour ester éthylique d'acide gras, et de glycérine.

Le biodiesel issu d'huile de colza est le biodiesel le plus couramment utilisé en Europe, tandis que le biodiesel de soja est majoritaire aux États-Unis [13]. Les catalyseurs les plus courants sont l'hydroxyde de sodium ou de potassium, le méthylate de sodium ou de potassium et tri-fluorure de bore [13] et [14].

En fait, le vocable «biodiesel» couvre un large éventail de produits : la base EINECS (Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes) recense environ 50 substances pouvant être fabriquées ou utilisées sous le nom de «biodiesel» [15].

L'UE a publié des lignes directrices en conformité avec la norme CEN - EN 14214 [16] - afin d'assurer une qualité constante et des performances. En dépit de ces spécifications, une certaine latitude subsiste en ce qui concerne la composition et les propriétés physiques et chimiques du biodiesel.

Le tableau 4 ci-dessous présente les changements sur la classification des dangers physiques et chimiques pour les alcools les plus communs et les catalyseurs utilisés dans l'industrie du biodiesel. Il indique que, parmi ces exemples, la classification des alcools est modifiée et deux nouvelles classes apparaissent pour les catalyseurs.

Produits (N° CAS)	Directive CE/67/548	Règlement CLP	Danger pour la santé et/ou l'environnement à considérer ?
Méthanol (67-56-1)	Facilement inflammable R11	Liquide inflammable, cat. 2 H225	Oui
Ethanol (64-17-5)	Facilement inflammable R11	Liquide inflammable, cat. 2 H225	Non
Hydroxyde de sodium (1310-73-2)	-	-	Oui
Hydroxyde de potassium (1310-58-3)	-	-	Oui
Méthoxide de sodium (124-41-4)	Facilement inflammable R11 - R14	Auto-échauffant, cat. 1 H251 - EUH014	Oui
Méthoxide de potassium (865-33-8)	Facilement inflammable R11 - R14	Auto-échauffant, cat. 1 H251 - EUH014	Oui
Trifluorure de bore (7637-07-02)	-	Gaz sous pression EUH014	Oui

Mentions de danger :

R11 : Facilement inflammable

R14 and EUH014: Réagit violemment au contact de l'eau

H225 : Liquide et vapeurs très inflammables

H251: Matière auto-échauffante ; peut s'enflammer

**Tableau 4 : Classification harmonisée des dangers physico-chimiques des produits mis en œuvre dans la production de biodiesel, selon la directive 67/548/Ce et le règlement CLP**

Pour le carburant diesel, les FAME, EEAG, les huiles végétales et la glycérine, la classification n'est pas impactée en ce qui concerne la classe des liquides inflammables. Dans les deux systèmes, tous les produits considérés ici sont exclus de cette classe en raison de leur valeur point d'éclair élevée. En effet, le biodiesel est reconnu meilleur que le carburant diesel en termes de teneur en soufre, de point d'éclair, de teneur en composés aromatiques et de biodégradabilité [13].

La classification dans d'autres catégories de dangers physiques et chimiques doit être examinée au cas par cas, compte tenu des propriétés physiques et chimiques, qui peuvent être obtenus à partir d'essais normalisés. Un grand nombre de nouvelles molécules ne sont pas encore décrites avec précision, mais des données doivent être collectées pour évaluer les questions de sécurité associées à l'utilisation et au stockage de ces produits.

Ceci est particulièrement vrai pour les propriétés d'auto-échauffement des huiles végétales, les éventuelles propriétés de corrosion présentées par les alcools, et plus généralement pour les données physiques, chimiques et toxicologiques des molécules encore inconnues. En particulier, il est connu que la sensibilité des huiles végétales à l'auto-échauffement est fortement tributaire de leur composition.

Cela peut conduire à classer certains d'entre eux dans la classe des « auto-échauffantes ».

Ceci met également en évidence la difficulté liée à la qualification, au regard des systèmes de classement, des mélanges « génériques ». Par exemple, le biodiesel est constitué d'un mélange non spécifié de divers esters d'acides gras obtenus à partir de biomasse. Une variation de la nature de la biomasse lipidique traitée peut, sans changer la dénomination commerciale du biodiesel, modifier le spectre de distribution des esters d'acide gras et des additifs résiduels qui le composent. Ceci peut éventuellement influencer certaines propriétés dangereuses qui doivent être évaluées pour classer le produit au regard du règlement CLP. Sans être propre à l'application du règlement CLP, cette problématique peut être accentuée par le passage de 5 à 16 classes de dangers physico-chimiques. De plus, il n'est pas évident que le niveau de danger pour la santé soit équivalent pour toutes les compositions de biodiesel.

Ces résultats soulignent l'importance du rôle que devront jouer les associations et syndicats professionnels concernés par une ou plusieurs familles de produits chimiques afin de définir des classements cohérents, intégrant le spectre de variation des produits et révisés si nécessaire.

### **3.1.3 UN EXEMPLE DE TRAVAUX D'AMELIORATION D'UN ESSAI DE CARACTERISATION : LA METHODE ONU N.5**

Si les critères et les seuils de classification sont définis dans les textes réglementaires, une difficulté majeure est liée à la non adaptabilité de certaines méthodes d'essai définies dans le règlement CLP à certains produits particuliers ou encore à leur manque de justesse et de fidélité. C'est notamment le cas de la méthode d'essai ONU N.5, destinée à la caractérisation des substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Celle-ci est définie dans les recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses [7]. Il s'agit également de la nouvelle référence européenne pour l'application du règlement CLP, permettant la classification dans la classe des « substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables » et l'affectation des mentions de danger H260 « dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément » ou H261 « dégage, au contact de l'eau, des gaz inflammables ».

L'expérience montre que l'application de la méthode d'essai ONU N.5 présente des difficultés d'ordre métrologique, ce qui est la source de nombreuses incertitudes. De plus, certains facteurs influents ne sont pas fixés par la méthode d'essai normalisée. L'enjeu est d'autant plus important que le règlement CLP introduit une mention de danger additionnelle EUH029 « au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques » pour laquelle, aucune méthode d'essai n'étant à ce jour définie, l'utilisation de la méthode ONU N.5 est envisagée. Des travaux publiés en 2011 [17] se sont attachés à mettre en évidence l'influence de différents paramètres sur les résultats de la méthode d'essai ONU N.5, afin de proposer un protocole d'essai optimisé.

#### **3.1.3.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS**

Les difficultés métrologiques associées à l'utilisation de la méthode ONU N.5 sont connues de longue date ont justifié l'engagement de travaux au sein du Sous-comité d'experts pour le transport de marchandises dangereuses et du SGH, sous l'égide de l'ONU. Les résultats publiés en 2011 [7] s'inscrivent dans le cadre de ces travaux.

Dans le cas de cette méthode d'essai, l'incertitude absolue sur les résultats obtenus est du même ordre de grandeur que le seuil de classification. De plus, la variabilité des dispositifs expérimentaux d'un laboratoire à l'autre est également responsable de différences significatives sur les résultats obtenus pour un même échantillon. Ces difficultés sont notamment liées au fait que certains paramètres tels que la masse de l'échantillon, la température, le ratio massique échantillon/liquide, la nature du milieu aqueux et le volume libre dans le dispositif ne sont pas fixés dans la méthode d'essai standardisée telle qu'elle est décrite dans la version actuelle du Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU.

Les travaux conduits ont visé à mettre en évidence l'influence qualitative et quantitative possible des différents paramètres sur les résultats de l'application de la méthode ONU N.5, sur la base de résultats d'une étude expérimentale paramétrique. Ces essais ont également cherché à comparer l'incertitude sur les résultats en fonction du dispositif de mesure de débit gazeux mis en œuvre. Certains principes permettant de conduire à une méthode d'essai améliorée ont été identifiés.

### 3.1.3.2 PRINCIPE DE LA METHODE D'ESSAI

La méthode d'essai ONU N.5 est destinée à déterminer si la réaction entre une substance et de l'eau conduit au dégagement d'une quantité dangereuse de gaz inflammable. Elle est applicable aux solides et aux liquides, dans leur forme commerciale et à température ambiante.

Les trois premières étapes de la méthode d'essai sont destinées à mettre en évidence une éventuelle réaction violente entre le produit testé et l'eau, dans différentes conditions. Durant la quatrième étape, le volume de gaz dégagé est mesuré à certains intervalles pendant 7 heures (la méthode de mesure n'est pas précisée). Si le débit de gaz fluctue ou augmente après 7 heures, la durée de la mesure doit être prolongée jusqu'à un maximum de 5 jours. On peut cependant arrêter l'épreuve avant si le débit est devenu constant ou diminue régulièrement et que l'on a recueilli suffisamment de données pour pouvoir classer le produit testé. Si le gaz dégagé est inconnu, il doit être soumis à un essai d'inflammabilité.

Une matière doit être classée dans la classe des solides dégageant des gaz inflammables au contact de l'eau du règlement CLP ou dans la classe 4.3 de la réglementation du transport de marchandises dangereuses ou si :

- il y a inflammation spontanée à un stade quelconque de l'épreuve (cf. Fig. 2),
- il y a dégagement de gaz inflammable à un taux supérieur de 1 litre par kilogramme de matière et par heure.



*Figure 2 : Vue de l'inflammation spontanée de l'hydrogène dégagé par de l'hydrure de magnésium au contact de l'eau, au cours de l'une des phases préliminaires de la méthode N.5*

Si le résultat de l'épreuve est positif, le classement se fait conformément au tableau 5 suivant. Le tableau 6 présente les éléments de communication affectés en fonction de la classification.

<b>Transport des marchandises dangereuses [1]</b>	Division 4.3		
	Groupe d'emballage I	Groupe d'emballage II	Groupe d'emballage III
<b>Règlement européen CLP [2]</b>	Solide dégageant des gaz inflammables au contact de l'eau		
	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
<b>Directive européenne 67/548/CEE relative aux substances dangereuses [3]</b>	Solide dégageant des gaz inflammables au contact de l'eau		
<b>Critères</b>	La matière réagit très vivement avec l'eau à la température ambiante en dégageant de manière générale un gaz susceptible de s'enflammer spontanément, ou réagit assez vivement avec l'eau à la température ambiante en dégageant un gaz inflammable au taux de 10 litres ou plus par kilogramme de matière et par minute	La matière réagit assez vivement avec l'eau à la température ambiante en dégageant un gaz inflammable au taux maximal de 20 litres ou plus par kilogramme de matière et par heure, sans toutefois satisfaire aux critères de classement dans le groupe d'emballage I (resp. dans la catégorie 1)	La matière réagit lentement avec l'eau à la température ambiante en dégageant un gaz inflammable au taux maximal de 1 litre ou plus par kilogramme de matière et par heure, sans toutefois satisfaire aux critères de classement dans les groupes d'emballage I et II (resp. dans les catégories 1 et 2)

*Tableau 5 : Critères de classement des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables*

Référentiel	Transport des marchandises dangereuses [1]	Règlement européen CLP [2]	Directive européenne 67/548/CEE relative aux substances dangereuses [3]
Pictogramme associé			

*Tableau 6 : Etiquetage des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau*

### 3.1.3.3 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Une revue bibliographique relative à l'hydro-réactivité a été effectuée et a permis de sélectionner des facteurs influents présumés sur l'intensité de la réaction entre un produit et l'eau. Ceux-ci sont évoqués ci-dessous :

- température de réaction : le débit de production d'hydrogène par la réaction de poudres métalliques avec de l'eau est fortement dépendant de la température. La réaction peut être pratiquement arrêtée par refroidissement du récipient contenant les réactifs et peut ensuite être redémarrée en réchauffant le milieu réactionnel à sa température initiale,

- la qualité du mélange de la poudre avec l'eau : lorsqu'une fraction de poudre d'aluminium reste isolée l'eau dans le récipient d'essai, celle-ci ne réagit pas durant l'essai. Au contraire, si le dispositif est adapté pour favoriser le contact entre la totalité de la poudre et l'eau, le taux de réaction en fin d'essai augmente,
- la couche d'oxyde protectrice sur la surface de l'aluminium et du magnésium est très stable dans de nombreux environnements oxydants,
- le pH de la solution aqueuse : la couche d'oxyde d'aluminium se dissout dans des solutions alcalines. L'aluminium est amphotère et peut réagir avec des acides minéraux pour former des sels solubles et de l'hydrogène. Le magnésium est attaqué par les acides, qui dissolvent la couche d'oxyde présente en surface, mais résiste aux solutions alcalines sauf dans des conditions de température élevée,
- la présence d'impuretés : en général, les impuretés augmentent l'oxydabilité de l'aluminium et, en particulier, en contact avec le mercure ou ses sels.

L'étude expérimentale conduite a consisté en une étude paramétrique du débit de dégagement d'hydrogène, mesuré au moyen d'un système volumétrique constitué de burettes remplies d'eau, lors de la mise en contact de poudre d'aluminium d'une part et de magnésium d'autre part. Les caractéristiques granulométriques de ces poudres sont les suivantes :

- aluminium : granulométrie médiane : 80  $\mu\text{m}$ , obtenue par broyage sous azote d'une poudre plus grossière (sans référence commerciale) puis stockée dans des récipients sous air,
- magnésium : granulométrie médiane : 200  $\mu\text{m}$ , fournie par la société Fischer Scientific, sous la référence M/0050/53.

Les paramètres étudiés ont été sélectionnés sur la base des informations relatives aux facteurs influents identifiées dans la revue bibliographique.

Les conditions expérimentales choisies pour l'étude sont listées ci-dessous :

- masse de l'échantillon,
- température (au moyen d'un bain thermostaté),
- ratio massique poudre/eau,
- nature du liquide,
- volume de la verrerie utilisée pour le montage expérimental (cf. Fig. 3) : erlenmeyer de 250, 100 ou 50 mL et ampoule à décanter de 250, 25 ou 10 mL.





Figure 3 : Schéma du montage expérimental (source [7])

En ce qui concerne le liquide, nous avons utilisé :

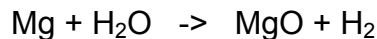
- de l'eau distillée,
- de l'eau de mer, prélevée le 25 mai 2010 à Malo-les-Bains (59, Mer du Nord), pH = 6 (ce liquide permet de tester l'influence de la présence de chlorures, paramètre influent identifié dans la littérature. De plus, ce liquide est particulièrement pertinent dans le contexte des essais destinés à la classification des dangers pour le transport maritime de marchandises dangereuses),
- des solutions d'hydroxyde de sodium à pH 10,78 et 11,90,
- une solution d'acide chlorhydrique à pH = 1,25.

39 essais ont été effectués avec la poudre d'aluminium et 13 avec la poudre de magnésium. Les réactions qui se produisent au cours de ces essais sont l'oxydation du métal par l'eau, pour former des oxydes métalliques. Les réactions principales sont :

Dans le cas de l'aluminium :



Dans le cas du magnésium :



#### 3.1.3.4 RESULTATS

Les résultats des essais effectués confirment l'influence des paramètres testés. Les conclusions qui en résultent sont synthétisées ci-dessous.

- **Masse de l'échantillon solide**

La masse de produit doit être suffisante pour que le dégagement de gaz puisse être mesuré. Pour autant, la capacité du système de mesure ne doit pas être dépassée. Cette limitation est notamment présente dans le cas du système constitué de burettes, comme le montre la figure 4. Ces résultats montrent qu'une masse d'aluminium de 2 g génère un débit significativement faible par rapport à des masses de 5 ou 10 g. Le débit mesuré avec 5 g met en évidence un débit plus élevé que dans le cas de la masse de 10 g. Ce résultat est lié aux incertitudes de la méthode de mesure. De plus, l'influence de la masse de poudre n'est pas indépendante de celle du volume de l'erlenmeyer.

Les essais montrent qu'une masse de 10 g est adaptée dans la plupart des cas, dans la mesure où le débit de gaz dégagé est suffisamment important pour être mesuré et ne dépasse pas les capacités du système de mesure. C'est pourquoi nous préconisons de travailler avec 10 g, et d'augmenter ou éventuellement réduire cette quantité en cas de dégagement trop important ou au contraire trop faible.

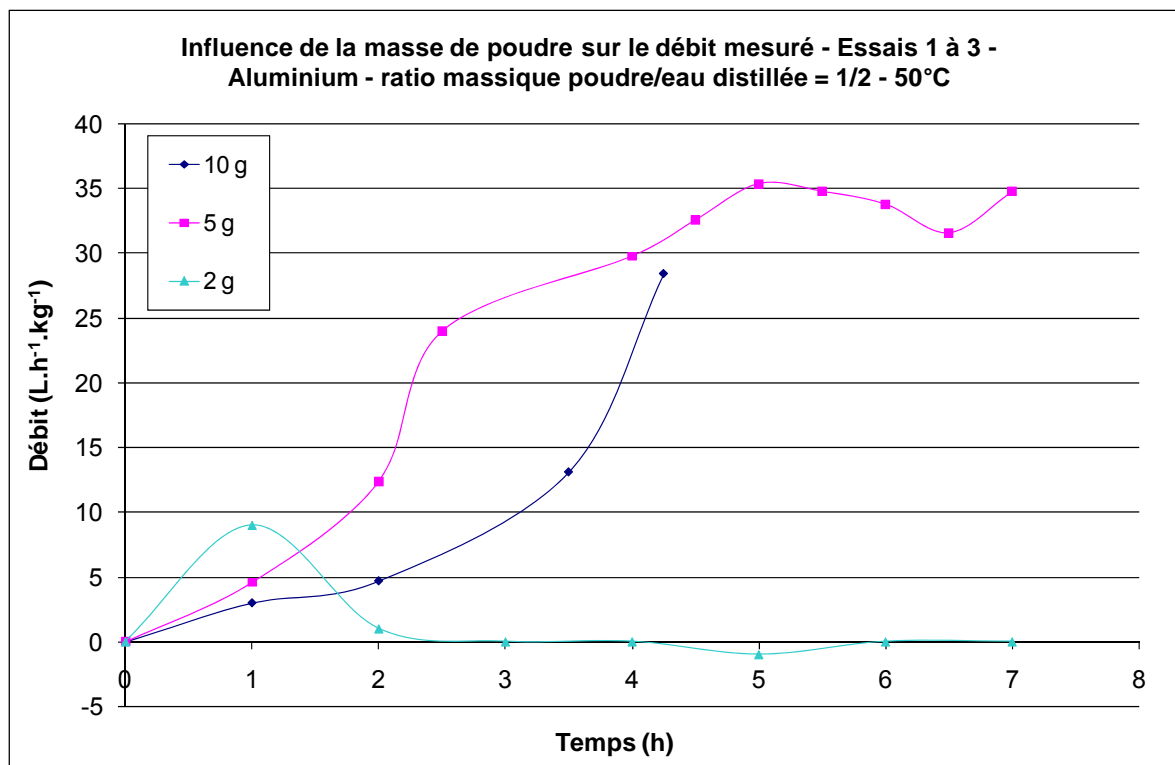


Figure 4 : Influence de la masse d'échantillon sur le débit gazeux mesuré – poudre d'aluminium

- **Température du milieu réactionnel**

La figure 5 ci-dessous souligne l'influence de la température sur le débit de dégagement gazeux. Ce résultat a été obtenu à la fois sur l'aluminium et le magnésium.

Compte tenu de l'importance de ce facteur pour les résultats obtenus, il serait pertinent de fixer une gamme de température représentative des conditions de température ambiante assez étroite, comme par exemple 20 °C +/- 2 °C.

De plus, il serait également judicieux de réaliser un autre essai à une température plus élevée, simulant un auto-échauffement, dans les cas où le produit testé est stocké ou transporté en vrac. Ceci devrait également être appliqué si le produit est transporté dans une ambiance chaude.

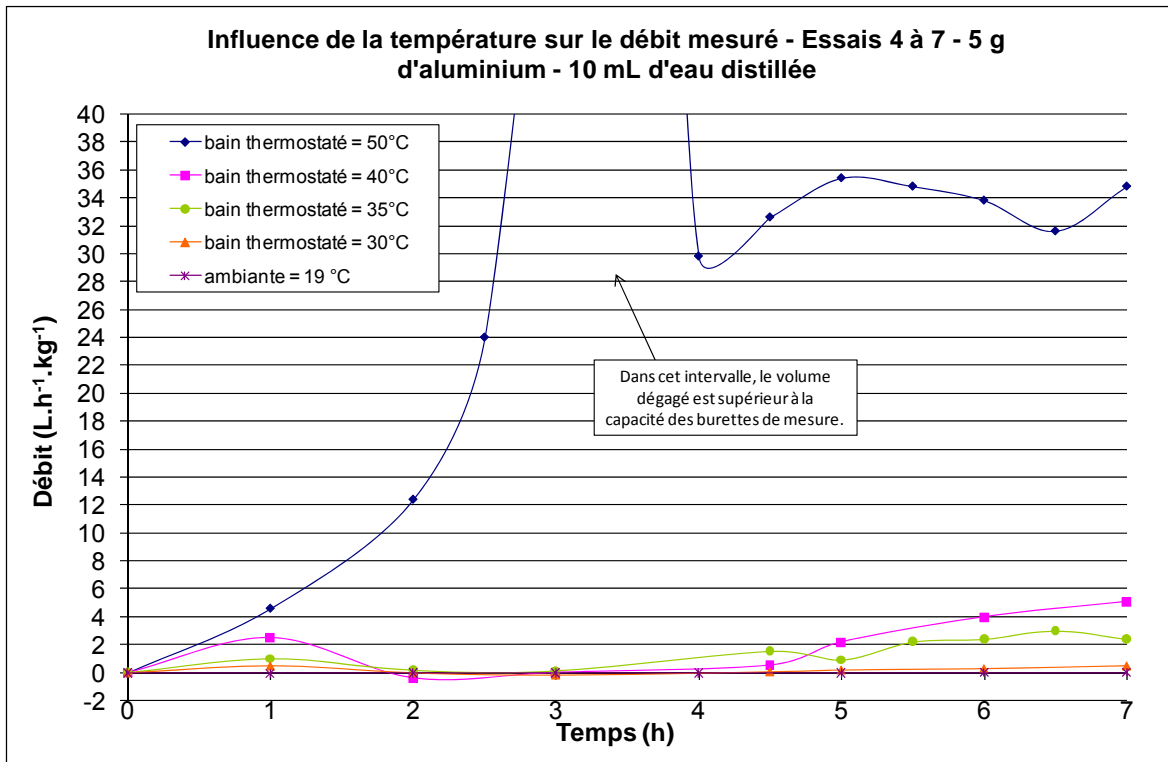
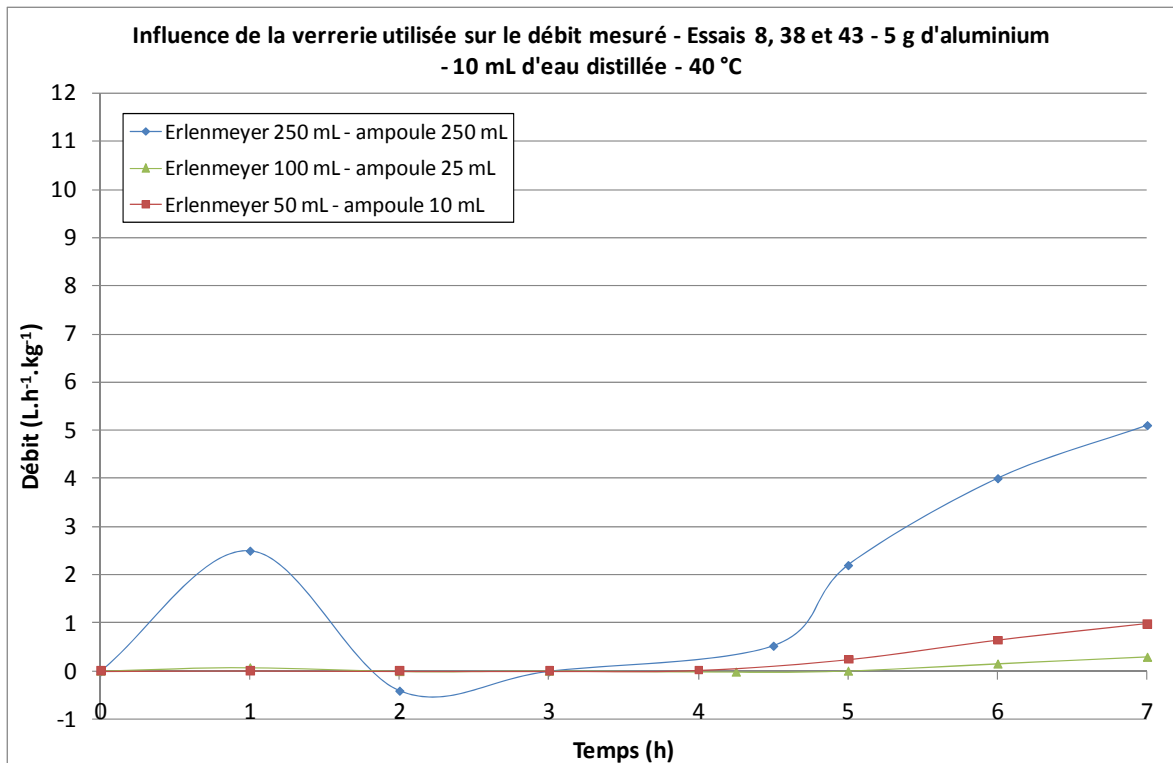


Figure 5 : Influence de la température sur le débit gazeux mesuré – poudre d'aluminium

- **Volume libre de la verrerie utilisée**

A titre d'exemple, la figure 6 présente les résultats obtenus sur la poudre d'aluminium, pour l'un des rapports massiques poudre/eau testés, dans le cas des trois couples erlenmeyer/ampoule à décanter mis en œuvre.

Il ressort des différents essais effectués que le volume libre du montage expérimental est susceptible d'influencer la mesure du fait de la dilatation thermique des gaz lorsque la température ambiante évolue. En effet, dans les cas les plus défavorables, le calcul a montré que la seule dilatation thermique engendre une mesure erronée qui dépasse le seuil de classement dans la catégorie des solides dégageant des gaz inflammables au contact de l'eau. L'inverse est également envisageable. Il convient donc de chercher à réduire ce volume libre en réduisant le volume de l'erlenmeyer et de l'ampoule à décanter.



*Figure 6 : Influence de la verrerie sur le débit gazeux mesuré – 5 g de poudre d'aluminium, rapport massique 1/2*

- **Qualité du mouillage de l'échantillon solide par le liquide**

Les résultats des essais confirment qu'il existe un lien marqué entre l'efficacité du mouillage et le débit de dégagement mesuré. Les deux produits testés présentent un comportement très différent sur ce point. En effet, on observe au cours des essais que le contact entre l'eau et l'aluminium peine à être efficace, alors que le magnésium et l'eau se mélangent très bien. Dans le premier cas, les résultats obtenus dépendent en particulier du volume de la verrerie utilisée et du rapport massique poudre/liquide. Cette influence n'est pas relevée dans le second cas. Aussi, il semble important de fixer le rapport massique poudre/liquide, pour un erlenmeyer donné.

La limitation des volumes de poudre et d'eau pour l'erlenmeyer de 50 mL et l'ampoule de 10 mL ne permet pas d'obtenir un mouillage correct de la poudre d'aluminium. De plus, le volume libre du montage constitué de l'erlenmeyer de 250 mL et de l'ampoule de 250 mL semble trop important. Le meilleur compromis réside dans l'utilisation de l'erlenmeyer de 100 mL et de l'ampoule de 25 mL.

Quant au rapport massique le plus efficace, les meilleurs résultats sont obtenus avec les ratios 1/2 et 1/4.

- **Nature du liquide**

En ce qui concerne l'eau de mer, en fonction du produit testé, les résultats obtenus montrent que la réaction peut être moins intense qu'avec de l'eau distillée, dans le cas de l'aluminium. Cependant, la réaction peut aussi être beaucoup plus intense, comme dans le cas du magnésium. Ceci a une importance considérable pour la sécurité du transport maritime. C'est pourquoi il pourrait être judicieux de tester également les produits avec de l'eau de mer, le cas échéant.

Les essais effectués à différents pH montrent également d'importantes différences de comportement, en fonction de la température, du pH et du produit testé. La nature chimique du liquide acide ou basique a sans doute également une influence. Ces essais permettent aussi de s'interroger sur l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique en surface des particules du produit testé.

De plus, dans le cas du transport maritime, nous proposons de tester également les produits avec de l'eau de mer. En effet, ce liquide peut passiver le produit soumis à l'essai, et donc bloquer la réaction, mais aussi provoquer une réaction plus violente qu'avec l'eau distillée.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec les solutions acide et basique posent la question de l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde métallique ou encore du coating éventuel en surface des particules du produit testé. Si cette couche est susceptible d'être atteinte par les conditions de transport ou de stockage, un essai avec un liquide à pH acide ou basique permettrait de simuler la destruction de la couche passivée ou protectrice.

### Réduction de l'incertitude de mesure du protocole actuel

Pour améliorer les résultats, nous proposons les dispositions listées ci-dessous. Le tableau 7 résume le protocole d'essai proposé.

1. De façon générale, il est nécessaire de veiller à réaliser ces essais dans un laboratoire à l'abri de l'éclairage solaire direct et climatisé.
2. De plus, nous préconisons la modification du montage expérimental de façon à réduire la longueur des liaisons souples et éventuellement utiliser pour ces liaisons un matériau moins perméable à l'hydrogène.
3. Au regard des résultats obtenus, nous proposons de fixer certaines conditions expérimentales non précisées dans le protocole standardisé. De plus, la réalisation de certains essais supplémentaires non prévus dans ce protocole est également préconisée, en fonction des conditions de stockage ou de transport. Ces éléments sont rassemblés dans le tableau suivant.

Essais à réaliser	Conditions de réalisation
10 g de produit et 20 mL d'eau distillée Erlenmeyer de 100 mL et ampoule de 25 mL Température ambiante entre 18 et 22 °C Mesure du débit avec le Systag Laboratoire climatisé et montage à l'abri du rayonnement solaire direct	Standard  <b>Essai de classification</b> au regard du règlement CLP et de la réglementation TMD
10 g de produit et 20 mL d'eau distillée Erlenmeyer de 100 mL et ampoule de 25 mL Température fixée par bain thermostaté à 40 °C Mesure du débit avec le Systag	Transport en vrac  <b>Evaluation du danger en cas d'auto-échauffement</b>

Essais à réaliser	Conditions de réalisation
Laboratoire climatisé et montage à l'abri du rayonnement solaire direct	
10 g de produit et 20 mL d'eau de mer Erlenmeyer de 100 mL et ampoule de 25 mL Température fixée par bain thermostaté à 40 °C Mesure du débit avec le Systag Laboratoire climatisé et montage à l'abri du rayonnement solaire direct	Transport maritime <b>Evaluation du danger en cas de contact avec l'eau de mer</b>
10 g de produit et 20 mL de solution acide Erlenmeyer de 100 mL et ampoule de 25 mL Température fixée par bain thermostaté à 40 °C Mesure du débit avec le Systag Laboratoire climatisé et montage à l'abri du rayonnement solaire direct	Possibilité d'atteinte de la couche de passivation ou du coating <b>Evaluation du danger en cas de destruction de la couche protectrice ou passivée</b>
10 g de produit et 20 mL de solution basique Erlenmeyer de 100 mL et ampoule de 25 mL Température fixée par bain thermostaté à 40 °C Mesure du débit avec le Systag Laboratoire climatisé et montage à l'abri du rayonnement solaire direct	

*Tableau 7 : Protocole d'essai optimal proposé pour la caractérisation des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau*

Dans toutes les conditions d'essai décrites, il est nécessaire d'effectuer au moins un essai préliminaire afin de s'assurer de l'absence de risque lors de l'essai avec les 10 g de produit.

Cette étude confirme que l'application de la méthode d'essai ONU N.5 conduit à des résultats très dépendants de ces différents paramètres, qui ne sont pas fixés de façon suffisamment précise par la méthode standardisée. Ceci est une source d'incertitude non négligeable. En effet, dans les cas défavorables, l'erreur sur la mesure est du même ordre de grandeur que le seuil de classification dans la classe des substances qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables. Ceci serait encore plus problématique si la méthode étudiée était appliquée pour la classification des substances hydrotoxiques, dans la mesure où le seuil de classification serait encore plus faible.

Les essais effectués au cours de cette étude ont toutefois permis de proposer un protocole d'essai optimisé, destiné à réduire les incertitudes de mesure.

Des travaux complémentaires conduits en 2011 à destination du ministère chargé de l'environnement [18] avaient pour objet la comparaison de différentes méthodes de mesure de dégagement gazeux pour l'évaluation des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables selon la méthode d'essai ONU N.5.

Trois poudres métalliques ont été sélectionnées pour les essais :

- du zinc, de granulométrie médiane 17  $\mu\text{m}$ , fournie par la société VWR sous la référence 29063.293,
- de l'aluminium, de granulométrie médiane 14  $\mu\text{m}$ , fournie par la société Alfa Aesar sous la référence 11067,
- la poudre de magnésium utilisée pour les essais décrits précédemment (granulométrie médiane 200  $\mu\text{m}$ ).

Les essais ont été effectués avec de l'eau distillée, sauf dans le cas de certains essais avec la poudre d'aluminium. Pour ces derniers essais, nous avons utilisé des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique à 2,5 %, obtenues par dilution de la solution mère à 35 % (Réf. : 302621, société Carlo Erba Reagenti).

Le montage expérimental utilisé comporte un erlenmeyer de 100 mL et une ampoule à décanter de 25 mL. Il s'agit des éléments de verrerie les plus adaptés à ces essais, parmi les trois montages testés précédemment [17].

Le volume de gaz dégagé a été mesuré au moyen de quatre méthodes différentes, trois systèmes ouverts et un système fermé, qui ont été comparées :

- dispositif volumétrique constitué de burettes,
- compteur volumétrique automatique « Gaz Flowmeter FM4/04 », fourni par la société Systag,
- mesure de l'évolution de la pression dans une bombe calorimétrique fermée ARSST (Advanced Reactive System Screening Tool),
- dispositif volumétrique basé sur la mesure de la masse d'eau déplacée. Ce dispositif a été utilisé uniquement pour les essais inter-laboratoires avec le BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung, Berlin, Allemagne).

Ces différents dispositifs apparaissent sur la figure 7 suivante.



Dispositif expérimental connecté au dispositif de mesure volumétrique avec les burettes



Erlenmeyer connecté à l'ampoule à décanter



Mesure par pesée



Débitmètre Systag



ARSST

*Figure 7 : Vues des dispositifs expérimentaux utilisés*



Les principaux résultats des essais effectués sont reportés dans les tableaux 8 à 10 ci-dessous.

Conditions d'essai	N° essai	Débit massique max. de dégagement (L/(h.kg))	Incertitude relative sur le débit massique max. de dégagement (%)	Moyennes des débits massiques max. de dégagement (L/(h.kg))
10 g aluminium, 20 mL eau distillée Burettes	4	1,47	1,1	1,33
	5	1,19	0,3	
5 g aluminium, 10 mL eau distillée Burettes	6	0,74	0,9	0,86
	7	0,90	2,1	
	8	0,94	4,2	
5 g aluminium, 10 mL eau distillée Systag	9	0,87	0,1	0,98
	10	0,99	0,7	
	11	1,09	0,5	
5 g aluminium, 10 mL eau distillée ARSST	12	5453	4,9	5312
	13	5494	6,4	
	14	4988	5,8	

*Tableau 8 : Synthèse des résultats, réaction entre l'aluminium et l'eau*

Conditions d'essai	N° essai	Débit massique max. de dégagement (L/(h.kg))	Incertitude relative sur le débit massique max. de dégagement (%)	Moyennes des débits massiques max. de dégagement (L/(h.kg))
10 g magnésium 20 mL eau distillée Burettes	15	15,60	66,7	11,47
	16	14,40	72,2	
	17	13,60	76,5	
	18	11,20	92,9	
	19	8,00	130,0	
	20	6,00	173,3	
10 g magnésium 20 mL eau distillée Systag	21	19,00	10,9	13,87
	22	18,60	10,5	
	23	17,89	9,4	
10 g magnésium 20 mL eau distillée ARSST	24	42,11	8,2	42,11

*Tableau 9 : Synthèse des résultats, réaction entre le magnésium et l'eau*

Conditions d'essai	N° essai	Débit max. de dégagement (mL/min)	Incertitude relative sur le débit massique max. de dégagement (%)	Moyennes des débits max. de dégagement (mL/min)
0,05 g magnésium 20 mL eau distillée Pesée	25	175,35	2,3	154,05
	26	130,16	3,1	
	27	156,71	2,6	
	28	149,34	2,7	
	29	140,94	2,9	
	30	160,08	2,5	
	31	165,78	2,4	
0,05 g magnésium 20 mL eau distillée Systag	32	179,94	5,1	161,08
	33	151,77	6,1	
	34	151,53	6,1	
0,05 g magnésium 20 mL eau distillée ARSST	35	161,02	12,6	161,02

*Tableau 10 : Synthèse des résultats de calcul de débit, réaction entre le magnésium et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique*

### **Comparaison des méthodes de mesure du débit de dégagement de gaz en système ouvert**

Les valeurs obtenues avec les trois systèmes ouverts testés, pour les mêmes conditions d'essai, sont proches :

- l'écart relatif entre le débit maximal de dégagement obtenu dans les mêmes conditions d'essai avec le Systag et avec les burettes atteint 12 % dans le cas de l'aluminium et 17 % dans le cas du magnésium. Les valeurs les plus élevées sont celles qui sont mesurées avec le Systag. Dans le cas du magnésium, l'incertitude relative de mesure significativement plus élevée que cet écart relatif,
- les écarts relatifs entre les mesures de volume d'une part et les valeurs de débit maximal de dégagement d'autre part obtenues avec le Systag et la pesée est voisin de 3 %. Cet écart n'est pas significativement différent de l'incertitude de mesure.

L'incertitude de mesure est, de façon générale, plus élevée avec les burettes qu'avec le Systag. Ceci s'explique par la quantité moindre d'eau dans le système automatique, ce qui permet de réduire la contribution de la solubilité du gaz dans le système de mesure. L'incertitude de mesure la plus faible est obtenue avec la méthode de pesée. Celle-ci est toutefois du même ordre que celle obtenue pour les essais avec le Systag, dans les mêmes conditions.

Ces essais confirment la mauvaise précision du système de mesure avec les burettes, qui avait été observée au cours de travaux précédents [17]. Les résultats obtenus indiquent que les deux autres méthodes, le Systag et la pesée, conduisent à des résultats très proches, avec une incertitude beaucoup plus faible que dans le cas des essais avec les burettes.

C'est donc avec ces deux systèmes de mesure que les essais d'évaluation des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau seront dorénavant conduits.

L'incertitude de mesure avec ces deux méthodes peut encore être réduite, notamment en optimisant la fréquence d'acquisition du volume de gaz dégagé. Les contributions à l'incertitude de mesure les plus complexes à réduire concernent les réactions très rapides, pour lesquelles le nombre de points intégrés dans le calcul de la pente de la droite est nécessairement réduit, ainsi que les réactions qui génèrent un gaz soluble dans l'eau.

Il sera nécessaire d'optimiser encore ces méthodes afin que l'incertitude de mesure soit suffisamment réduite pour permettre l'évaluation des produits qui dégagent des gaz toxiques au contact de l'eau. En effet, le seuil de classement de ces produits, non défini à ce jour, sera certainement bien plus faible que dans le cas des gaz inflammables.

### **Comparaison de la méthode en système fermé avec les méthodes en système ouvert**

Les résultats obtenus en système fermé sont très différents de ceux obtenus en système ouvert, mis à part le cas de la réaction entre le magnésium et la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, qui est très rapide et quasiment complète.

Dans le cas de cette réaction :

- le débit maximal de dégagement de gaz obtenu au cours de l'essai en ARSST est très proche de ceux obtenus avec le Systag et la pesée. La différence entre les valeurs est du même ordre que l'incertitude de mesure,
- la mesure du volume total de gaz dégagé avec l'ARSST conduit à une valeur plus élevée de 20 %, par rapport aux deux mesures en système ouvert. Le volume de gaz obtenu en ARSST dépasse même le volume théorique de gaz libéré par la réaction complète de la masse de magnésium introduite initialement dans le système. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'incertitude de mesure élevée, de l'ordre de 20 %, en ARSST.

Dans le cas des deux autres réactions testées, dont la vitesse est beaucoup moins élevée en système ouvert, les résultats obtenus en ARSST sont significativement différents des résultats des essais en système ouvert :

- pour l'aluminium, l'allure de la courbe d'évolution du volume de gaz dégagé en fonction du temps est très différente et met en évidence un phénomène d'emballement de réaction en ARSST. Le débit de dégagement de gaz est plus de 5000 fois plus élevé durant cet essai qu'en système ouvert,

- pour le magnésium, l'allure des courbes d'évolution du volume dégagé en fonction du temps est similaire en système ouvert et en système fermé. En revanche, le calcul du débit de dégagement conduit à une valeur trois fois plus élevée en ARSST qu'en système ouvert. L'emballement observé dans le cas de l'aluminium ne se produit pas dans le cas du magnésium.

Les différences majeures entre les conditions d'essai en ARSST et celles des essais effectués en milieu ouvert sont :

- l'inertage de la bombe de l'ARSST à l'azote, alors que les essais en système ouvert sont effectués sous air,
- le maintien de la bombe de l'ARSST sous la pression générée par le dégagement de gaz, les essais en système ouvert étant à pression atmosphérique,
- une isolation thermique plus importante de l'ARSST, par rapport à l'erenmeyer utilisé pour les essais en système ouvert,
- l'agitation continue durant les essais en ARSST, alors que les essais en système ouvert n'étaient pas agités.

L'incertitude de mesure pour les essais en ARSST est significativement plus élevée que dans le cas des trois méthodes de mesure en système ouvert. Toutefois, ceci est principalement lié à l'incertitude de mesure de la pression, qui pourrait être améliorée en utilisant un capteur plus précis et compatible avec l'appareil de mesure.

Les facteurs identifiés qui influent sur la précision de la mesure du débit de dégagement de gaz sont :

- la dilatation thermique du gaz, qui est très liée à la régulation de la température dans l'environnement du montage expérimental,
- l'erreur de lecture de la graduation sur les burettes,
- l'incertitude d'étalonnage du Systag,
- l'incertitude sur la pesée,
- l'incertitude sur la mesure de pression dans l'ARSST,
- le fait que la prise de mesure soit automatique ou manuelle. Dans ce dernier cas, il existe une limite à la fréquence d'acquisition,
- la fréquence d'acquisition, qui doit être suffisamment élevée pour améliorer l'incertitude,
- la cinétique de la réaction du produit testé avec l'eau. Lorsque la période de réaction à vitesse maximale est très courte, l'incertitude de mesure est plus élevée,
- la solubilité du gaz dans l'eau, qui peut éventuellement être prise en compte par une mesure de pH lorsque le gaz dissous est un acide ou encore être éliminée en saturant préalablement le liquide avec le gaz concerné.

Certains de ces différents facteurs peuvent être améliorés, par exemple, en abandonnant l'utilisation du système des burettes et en améliorant la précision des étalonnages ou des systèmes métrologiques tels que la mesure de masse ou de pression. En revanche, dans d'autres cas, l'amélioration des performances métrologiques sera plus complexe.

Concernant la classification des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau, les méthodes en système ouvert les plus fiables sont le Systag et la pesée. Les incertitudes absolues sur le débit massique de dégagement maximal sont compatibles avec le seuil de classement de 1 L/(h.kg).

En revanche, dans le cas de l'évaluation des produits qui dégagent des gaz toxiques au contact de l'eau, il sera nécessaire de vérifier que le seuil de classement qui sera retenu soit compatible avec les performances métrologiques des méthodes de mesure. Les résultats des essais effectués permettent d'évaluer le seuil de détection à environ 0,01 L/(h.kg), dans le cas de réactions plutôt lentes.

L'utilisation d'un système fermé tel que l'ARSST augmente la vitesse de réaction, et peut même conduire à un emballement de réaction qui ne se produit pas en système ouvert. Ce type d'essai peut se révéler utile s'il correspond à des conditions particulières d'utilisation, de transport ou de stockage du produit testé. En revanche, l'utilisation systématique des essais en système fermé pour l'évaluation de la réactivité avec l'eau ne semble pas adaptée.

### **3.1.4 SYNTHÈSE**

La classification réglementaire des dangers physico-chimiques des produits s'appuie sur différents textes. Du fait de la récente adoption du règlement CLP [2], le référentiel principalement utilisé actuellement est le Manuel d'épreuves et de critères de l'ONU [7].

Le remplacement des méthodes d'essai définies depuis 1967 et mises en œuvre jusqu'alors dans l'Union Européenne par les épreuves et les critères déjà employés pour le transport de marchandises dangereuses induit nécessairement des changements de classifications pour certains produits. Ceci concerne particulièrement les classes de danger pour lesquelles les méthodes sont remplacées, telles que les solides comburants et les explosibles, ou celles pour lesquelles l'évaluation expérimentale est obtenue en considérant le produit dans son emballage de transport, alors que les méthodes préexistantes considéraient uniquement les propriétés intrinsèques des substances et préparations. L'avènement du règlement CLP modifie également les éléments de communication correspondant aux dangers des produits, tels que les fiches de données de sécurité et l'étiquetage des emballages.

Dans le cas de la filière des biocarburants, dont l'exemple est présenté ci-dessus, bien que ces changements ne constituent pas une révolution, un changement de culture sera nécessaire. Ce changement concerne tous les acteurs de la filière : producteurs, transporteurs, utilisateurs, services de secours, inspection des Installations classées, ... C'est pourquoi l'effort de communication à fournir autour de l'évolution du contexte réglementaire est particulièrement important.

L'efficacité de la classification réglementaire des dangers physico-chimiques des produits est également dépendante de la qualité des méthodes d'essai, sur le plan métrologique. Dans certains cas, ceci est particulièrement problématique, comme le souligne l'exemple de la méthode ONU N.5, destinée à la classification des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau, présenté ci-dessus. Pour cette méthode d'essai, l'incertitude absolue sur les résultats est du même ordre que le seuil de classification défini dans la réglementation. Ceci est lié en partie au manque de précision dans la définition du mode opératoire dans le référentiel. Les travaux conduits à l'INERIS ces dernières années ont permis de proposer au Sous-comité d'experts du transport de marchandises dangereuses et du SGH un protocole d'essai optimisé, destiné à réduire les incertitudes de mesure. Dans ce mode opératoire, les paramètres tels que la masse d'échantillon, le rapport massique entre l'échantillon et le liquide et le volume de la verrerie ont été optimisés. De plus, de nouvelles conditions opératoires ont été proposées, comme des essais avec de l'eau de mer pour le transport par voie maritime ou des essais à température plus élevée si le produit est également auto-échauffant. Ces travaux ont également porté sur l'optimisation de la méthode de mesure du débit de dégagement gazeux, en identifiant les facteurs à l'origine des incertitudes, dont certains d'entre eux peuvent encore être améliorés.

Sur le plan scientifique, des travaux complémentaires vont être engagés dans l'objectif de mieux comprendre les différentes réactions d'oxydation qui se produisent à la surface de l'aluminium et du magnésium. En particulier, il s'agira d'identifier les oxydes métalliques formés et l'origine de l'emballement de réaction observé durant les essais en ARSST avec l'aluminium. L'explication de ce phénomène répétable pourrait être recherchée dans une réaction auto-catalytique liée à l'agitation en continu du système et à la formation de composés basiques dans le liquide.

L'enjeu de ces travaux est d'autant plus important qu'il est aujourd'hui nécessaire de définir une méthode de classification du danger des produits qui dégagent des gaz toxiques au contact de l'eau, pour lesquels le seuil réglementaire de classement sera nécessairement très inférieur au seuil défini pour le dégagement de gaz inflammable.

Cependant, la classification réglementaire des dangers physico-chimiques des produits ne permet pas de caractériser l'ensemble des dangers que peuvent présenter les produits utilisés dans l'industrie. C'est le cas en particulier lorsque la méthode d'essai réglementaire n'est pas adaptée à la formulation du produit ou à son état physique. Un autre cas non couvert par le règlement CLP est le cas des poudres ou poussières combustibles qui peuvent former des atmosphères explosives.

## **3.2 CARACTERISATION DU RISQUE DE FORMATION ET D'INFLAMMATION D'ATEX ASSOCIE A LA MISE EN ŒUVRE DE PRODUITS COMBUSTIBLES**

L'analyse du risque d'inflammation et d'explosion passe par la détermination en laboratoire des caractéristiques physiques des poussières et de leur aptitude à l'inflammation et à l'explosion.

Ces essais ne sont pas retenus dans la réglementation relative à la classification, l'emballage et l'étiquetage des produits dangereux, et en particulier dans le règlement européen CLP. Ceci s'explique, dans le cas des produits pulvérulents, par le fait qu'il ne s'agit pas de caractéristiques intrinsèques des produits, mais de résultats liés notamment à leur granulométrie. Pour autant, ces caractéristiques sont particulièrement pertinentes pour évaluer les risques présentés par un procédé industriel.

L'aptitude d'une poudre, d'un liquide ou d'un gaz à former une ATEX, leur sensibilité à l'inflammation et la sévérité de l'explosion associée peuvent être évaluées sur la base de résultats d'essais normalisés. Ces paramètres sont largement décrits dans la littérature, notamment par Bartknecht [19] et Eckhoff [20]. Leur définition et leur utilité sont brièvement rappelées ci-dessous.

Comme dans le cas des essais réglementaires, les essais normalisés destinés à évaluer le risque de formation et d'inflammation d'ATEX peuvent dans certains cas être améliorés ou adaptés pour caractériser plus efficacement la sensibilité à l'inflammation ou la sévérité des explosions. En effet, il est complexe de reproduire les conditions industrielles avec un dispositif expérimental normalisé. Quelques travaux d'amélioration des méthodes d'évaluation de la sensibilité à l'inflammation des poussières sont exposés ci-dessous. Ils concernent la mesure de l'énergie minimale d'inflammation (EMI) et la caractérisation de l'aptitude à l'auto-échauffement des solides divisés.

### **3.2.1 GENERALITES RELATIVES AUX ESSAIS DESTINES A EVALUER ET A MAITRISER LE RISQUE D'EXPLOSION D'ATEX**

De façon générale, les essais de caractérisation du risque d'explosion d'ATEX associé aux produits peuvent être classés en trois groupes. En premier lieu, il est nécessaire d'évaluer l'aptitude du produit à générer des ATEX dans des conditions de pré-mélange avec l'air. En second lieu, il convient de caractériser la sensibilité à l'inflammation du produit afin d'identifier les sources d'inflammation potentiellement actives. Enfin, il y a lieu de caractériser la sévérité de l'explosion. Les différentes caractéristiques correspondantes sont successivement évoquées dans les paragraphes ci-dessous.

#### **3.2.1.1 APTITUDE A FORMER DES ATEX**

Pour qu'un produit combustible donne lieu à une explosion, sa concentration doit se situer dans le domaine d'explosivité, défini par les limites inférieure (LIE) et supérieure (LSE) d'explosivité dans l'air.

Dans le cas des poussières et des poudres, il est admis que les explosions intéressent les fines particules de poussière, de granulométrie inférieure à 300 à 500  $\mu\text{m}$ . Les poussières doivent être à l'état de suspension en nuage, ce qui accroît le degré de combustibilité du fait d'une meilleure réaction des particules avec le comburant.

Dans le cas de ces produits pulvérulents, seule la limite inférieure d'explosivité (ou concentration minimale explosive) est prise en compte, la connaissance de la limite supérieure d'explosivité, de l'ordre de plusieurs  $\text{kg/m}^3$ , étant sans intérêt. En général, la limite inférieure d'explosivité des poussières est de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{g/m}^3$ . Elle est déterminée expérimentalement en sphère de 20 L (cf. Fig. 8), suivant la norme NF EN 14034-3 [21].

De nombreux facteurs, discutés dans la référence [22], ont une influence sur l'aptitude des poussières et des poudres à former des ATEX, tels que leur répartition granulométrique, leur taux d'humidité, leur état de surface ou encore la formation d'un mélange hybride, lorsqu'un gaz ou une vapeur inflammable sont mélangés à la poussière.

L'aptitude des produits pulvérulents à former des ATEX peut également être évaluée expérimentalement dans un tube de Hartmann (cf. Fig. 8), dans lequel la suspension de poussière obtenue par dispersion pneumatique peut être enflammée par un train d'étincelles électrique ou l'énergie thermique dissipée par une bobine traversée par un courant électrique. Cette méthode n'est toutefois pas encore normalisée et des discussions sont en cours dans le groupe de normalisation européen chargé des essais d'inflammabilité et d'explosivité sous l'égide du CEN. Il s'agit de définir des modes opératoires et des équipements d'essai destinés à statuer sur l'aptitude d'une poussière ou d'une poudre à former des ATEX lorsqu'elle est mise en suspension dans l'air.

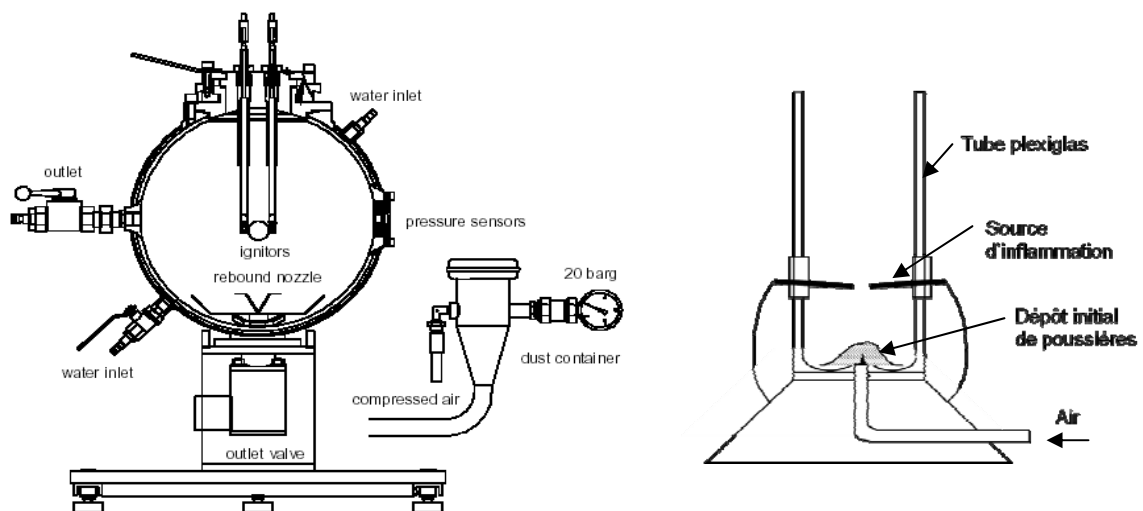
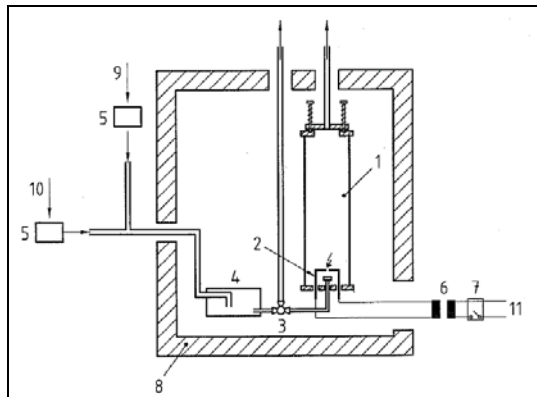


Figure 8 : Schéma de la sphère de 20 L (source NF EN 14034-3 [21]) et du tube de Hartmann (source INERIS), destinés à la caractérisation de l'aptitude d'un produit pulvérulent à former des ATEX

Dans le cas des gaz et des vapeurs, la détermination expérimentale de LIE et la LSE est décrite dans la norme NF EN 1839 [23]. Ces valeurs sont le plus souvent déterminées au moyen de la méthode de la bombe (cf. Fig. 9), qui consiste à suivre l'évolution de la pression dans un récipient fermé contenant un mélange de gaz ou de vapeur et d'air, après l'application d'une source d'inflammation électrique, constituée d'un fil fusible ou d'un train d'étincelles. La méthode d'essai alternative du tube (cf. Fig. 9) a été développée récemment à l'INERIS [24].



Il s'agit d'observer un détachement de flamme dans un tube translucide contenant un mélange de gaz ou de vapeur et d'air, après le déclenchement d'un train d'étincelles électriques générés par un transformateur caractérisé par une tension voisine de 15 kV, avec un courant de court-circuit de 20 à 30 mA. Le temps de décharge est en général fixé à 0,2 s.



**Légende**

- 1 Récipient d'essai
- 2 Électrodes
- 3 Robinet à trois voies
- 4 Récipient de mélange
- 5 Dispositifs de mesure
- 6 Transformateur haute tension
- 7 Temporisateur
- 8 Dispositif de maintien de la température constante
- 9 Substance inflammable
- 10 Air
- 11 Alimentation



*Figure 9 : Schéma de principe du tube (source : NF EN 1839 [23]) et vue d'une enceinte (photo INERIS), mis en œuvre pour la détermination expérimentale des limites d'explosivité des gaz et vapeurs respectivement en tube et en bombe*

Dans le cas des liquides, l'explosivité du mélange gazeux est influencée essentiellement par la température, comme le montre la figure 10 ci-dessous. Celle-ci fait apparaître le point représentatif de la  $T_{LIE}$ , par rapport à la position du point d'éclair. Ces deux caractéristiques sont discutées ci-dessous.

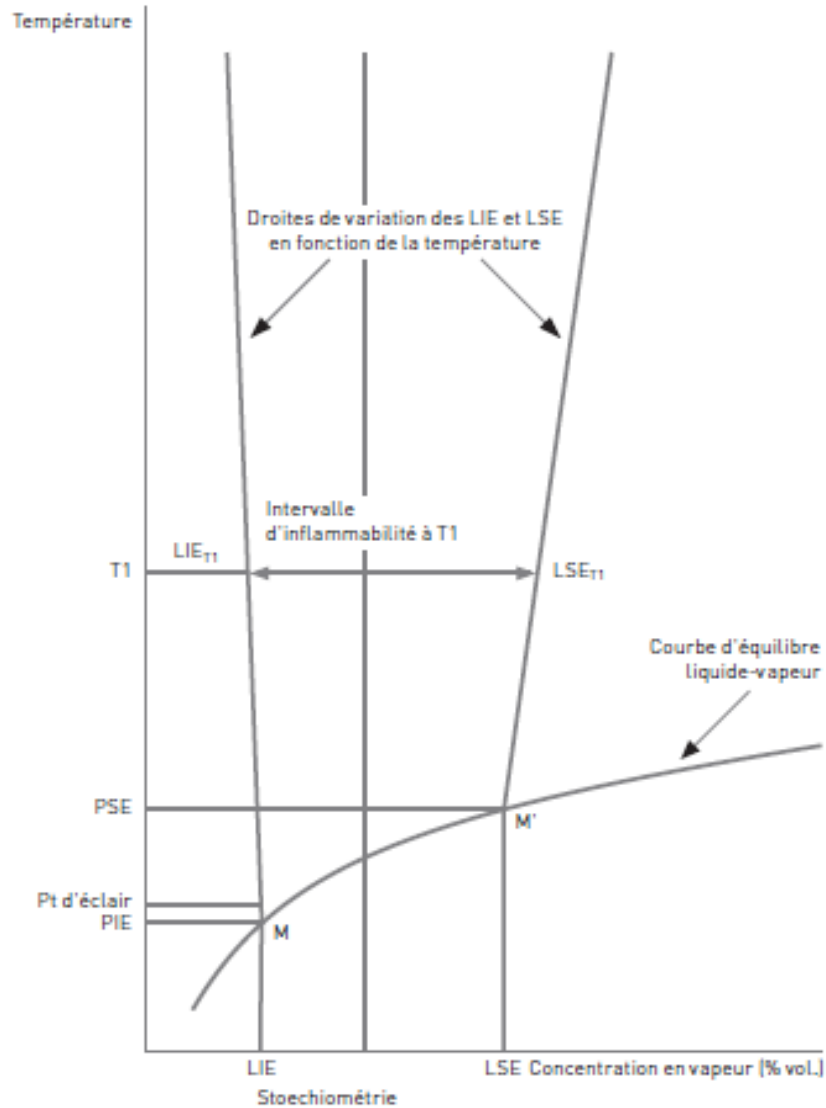


Figure 10 : Représentation graphique de l'influence de la température sur l'explosivité du mélange gazeux à la surface d'un liquide inflammable (source [29])

Le point d'éclair d'un liquide est la température la plus basse à laquelle un liquide émet des vapeurs inflammables en quantité suffisante pour que celles-ci puissent être enflammées dans l'air par une flamme présentée au dessus de la surface du liquide. Le point d'éclair d'un liquide est déterminé en chauffant le vase contenant le produit soumis à essai sous agitation continue et en présentant à intervalles réguliers une flamme à la surface du liquide. Le récipient d'essai peut être ouvert ou fermé. Le point d'éclair est alors mesuré respectivement en « vase ouvert » ou en « vase clos ».

La détermination expérimentale du point d'éclair est décrite dans de nombreuses normes nationales et internationales, au moyen de différents dispositifs expérimentaux, comme par exemple l'appareil de Pensky-Martens avec la norme ISO 2719 [25], l'appareil d'Abel avec la norme ISO 13763 [26], ou des méthodes à l'équilibre telles que celles décrites dans les normes ISO 1523 [27] et ISO 3679 [28].

Ces méthodes diffèrent par leurs domaines de validité et par les conditions expérimentales spécifiées.

La valeur du point d'éclair est un paramètre déterminant pour la classification des liquides inflammables, au sens du règlement européen CLP ainsi que de la réglementation relative au transport de marchandises dangereuses. Pour autant, il convient de noter que le point d'éclair n'est pas suffisant pour évaluer le risque associé à la mise en œuvre d'un liquide inflammable en situation d'équilibre liquide-vapeur.

En effet, dans un récipient fermé, un équilibre liquide-vapeur s'établit et l'atmosphère contenue dans le récipient est constituée d'un mélange de vapeur et d'air, homogène dans tout le ciel du récipient, et dont la concentration en vapeur  $C_v$  (exprimée indifféremment en % volume ou en % molaire) est égale à :

$$C_v = 100 \times P_{\text{sat}(T)} / P_{\text{atm}}$$

où  $P_{\text{atm}}$  est la pression atmosphérique et  $P_{\text{sat}(T)}$  est la pression de vapeur saturante à la température  $T$ .

L'atmosphère constituée d'un mélange air-vapeur est une atmosphère explosive si la concentration en vapeur  $C_v$  appartient au domaine d'explosivité, délimité par la LIE et la LSE de la vapeur dans l'air.

La « température limite à la LIE ( $T_{\text{LIE}}$ ) » encore appelée « point inférieur d'explosion » d'un liquide est la température à laquelle les vapeurs émises par le liquide et en équilibre thermodynamique avec lui forment, lorsqu'elles sont mélangées avec l'air sous la pression atmosphérique, une atmosphère explosive dont la composition est celle d'un mélange à la limite inférieure d'explosivité (LIE), d'où l'équation suivante :

$$\text{LIE} = 100 \times P_{\text{sat}(T_{\text{LIE}})} / P_{\text{atm}}$$

Le point inférieur d'explosion est inférieur de seulement quelques K au point d'éclair dans le cas des liquides purs. Cette différence peut atteindre une à trois dizaines de K dans le cas de mélanges de liquides de volatilités différentes, comme c'est le cas des solutions aqueuses de liquides inflammables.

Cet écart est lié aux conditions opératoires de mesure du point d'éclair, quelle que soit la norme appliquée. En effet, même dans le cas des déterminations en vase clos, les conditions de l'équilibre liquide-vapeur ne peuvent pas être satisfaites au moment de la présentation de la flamme pilote à la surface du liquide. Pour ces mêmes raisons, la valeur du point d'éclair en vase clos est inférieure à celle du point d'éclair en vase ouvert.

Le point d'éclair en vase clos est préféré au point inférieur d'explosion pour la classification de l'inflammabilité des liquides du fait de la facilité de mise en œuvre de cette mesure.

Les températures à la LIE et à la LSE sont déterminées expérimentalement dans un tube tel que celui présenté sur la figure 11 ci-dessous. Ce dispositif expérimental a été développé récemment à l'INERIS [30]. Il permet d'appliquer la norme NF EN 15794 [31].



Figure 11 : Vue d'un tube destiné à la mesure des températures à la LIE et à la LSE (photo INERIS)

Enfin, la détermination expérimentale de la concentration limite en oxygène (CLO) permet d'établir le diagramme ternaire d'explosivité d'un produit. Cette caractéristique est déterminée en sphère de 20 L pour les produits pulvérulents, au moyen de la méthode définie dans la norme NF EN 14034-4 [32] et en bombe pour les gaz et les vapeurs, avec la méthode décrite dans la norme NF EN 14756 [33]. La connaissance de la CLO permet par exemple d'évaluer l'efficacité d'un système d'inertage. Cette caractéristique dépend du combustible et de la nature de l'inerte. A titre d'exemple, la figure 12 ci-dessous reproduit un diagramme ternaire déterminé expérimentalement par le PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, National Metrology Institute, Brunswick, Allemagne) [34] pour les mélanges ternaires de butane d'azote et d'oxygène.

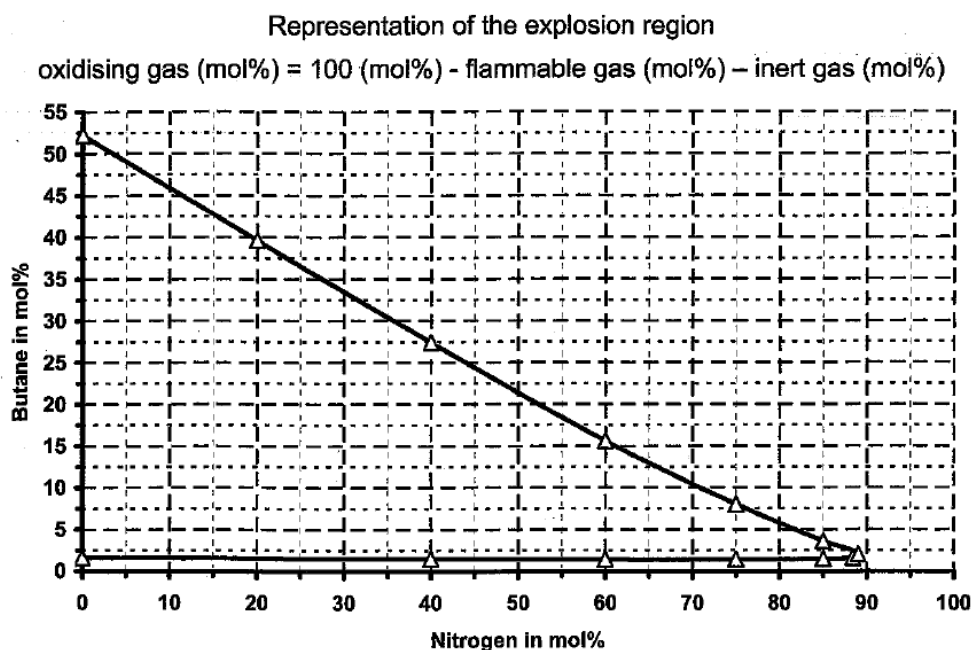


Figure 12 : Diagramme ternaire butane/azote/oxygène (source [34])

### 3.2.1.2 SENSIBILITE A L'INFLAMMATION

Les sources d'inflammation à prendre en compte pour évaluer les risques d'inflammation d'une ATEX, sont listées dans la norme EN 1127-1 [35]. Elles sont listées et commentées dans le tableau 11 ci-dessous.

Sources d'inflammation	Remarques
Surfaces chaudes	La température de la surface doit être comparée avec la TMI en couche et en nuage des poussières, ou la TAI des gaz et des vapeurs.
Flammes et gaz chauds (incluant les particules chaudes)	Dès lors qu'une atmosphère explosive est en contact avec une flamme, celle-ci constitue une source d'inflammation active.
Etincelles d'origine mécanique	Elles peuvent résulter de l'impact ou de la friction entre deux pièces métalliques. Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosive.
Matériel électrique	Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosive.  Il y a lieu d'examiner la conformité aux normes correspondantes.
Courants électriques vagabonds, protection contre la corrosion cathodique	Ces courants peuvent être à l'origine d'échauffements ou d'étincelles entre parties métalliques.  Il s'agit d'une source potentiellement active pour tout type d'atmosphère explosive.
Foudre	La foudre provoque l'inflammation de toute atmosphère explosive par effet direct. On peut noter que la foudre peut également constituer une source d'inflammation active par effet indirect, en induisant des surtensions dans les équipements.
Ondes électromagnétiques radiofréquence de $10^4$ Hz à $3.10^{12}$ Hz	Des parties métalliques soumises à un champ électromagnétique peuvent être le siège d'étincelles, par effet d'antenne. Cette source peut être active pour tout type d'atmosphère explosive.
Ondes électromagnétiques de $3.10^{12}$ Hz à $3.10^{15}$ Hz (bande des ultra-violets aux micro-ondes, incluant les lasers)	Ces ondes peuvent provoquer un échauffement du produit constituant l'atmosphère explosive ou d'un matériau à proximité par absorption et devenir une source d'inflammation active pour tout type d'atmosphère explosive.
Rayonnements ionisants	Une inflammation peut résulter d'un échauffement par absorption du rayonnement, ou encore d'une décomposition chimique conduisant à la formation de composés instables. Ce type de source peut être actif pour tout type d'atmosphère explosive.
Ultrasons	C'est à nouveau un phénomène d'absorption et d'échauffement associé qui peut être à l'origine de l'inflammation de toute atmosphère explosive.
Compression adiabatique et ondes de choc	L'élévation de température résultant de ces phénomènes est liée au rapport des pressions. Elle peut être suffisante pour enflammer tout type d'atmosphère explosive.
Electricité statique :  Décharges en aigrette ( <i>brush discharges</i> )  Décharges Corona	Sources considérées comme actives pour les gaz, vapeurs et aérosols, mais d'énergie faible (typiquement quelques mJ). Ces sources ne sont pas retenues pour produits pulvérulents, au regard des valeurs plus élevées de leurs EMI.  La remarque concernant les décharges en aigrette reste valable dans ce cas, malgré que l'énergie des décharges Corona soit très inférieure à celle des décharges en aigrette.

Décharges glissantes de surface ( <i>propagating brush discharges</i> )	Sources actives pour les gaz, vapeurs et aérosols ainsi que pour les produits pulvérulents, du fait du pouvoir d'inflammation élevé de ce type de décharges (typiquement quelques J).
Décharges de surface de pulvérulent ( <i>cone discharges</i> )	Ces types de décharges ne concernent que les produits pulvérulents. Leur pouvoir d'inflammation est typiquement de quelques dizaines de mJ).
Étincelles de décharge capacitive ( <i>spark discharges</i> )	Sources actives pour les gaz, vapeurs et aérosols ainsi que pour les produits pulvérulents, du fait du pouvoir d'inflammation élevé de ce type de décharges (typiquement quelques centaines de mJ, en fonction de la capacité des conducteurs et de leur différence de potentiel).
Réactions exothermiques, comprenant l'auto-inflammation des poussières	Il y a lieu d'étudier les risques de réactions auto-catalytiques des produits présents dans les installations ainsi que les risques d'auto-échauffement des produits pulvérulents par fermentation ou par oxydation.  Il faut également tenir compte de la chaleur de réaction dégagée par les réactions chimiques mises en œuvre.

*Tableau 11 : Remarques concernant les sources d'inflammation listées par la norme NF EN 1127-1 [35]*

Les sources d'inflammation à considérer, internes ou externes au procédé, sont de deux types :

- continues, comme les surfaces chaudes,
- instantanées, c'est le cas des étincelles électriques, électrostatiques ou mécaniques.

#### Sources continues :

Le risque d'inflammation par surface chaude doit être apprécié au regard des valeurs de la température d'auto-inflammation (TAI) d'un gaz ou d'une vapeur, déterminée expérimentalement au moyen de la norme EN 14522 [36] ou des températures minimales d'inflammation (TMI) en couche et en nuage d'un produit pulvérulent, déterminées quant à elles au moyen de la norme EN 50281-2-1 [37]. La figure 13 présente le schéma d'un four destiné à mesurer la TMI en nuage et une vue du dispositif expérimental de mesure de la TMI en couche. Ce type de source d'inflammation peut par exemple provenir de la surface de carters de moteur ou de pièces en mouvement s'échauffant par friction. En ce qui concerne le matériel électrique, la norme EN 61241-14 [38] définit en particulier une exigence concernant la limitation de la température de surface des matériels :

- TMI en couche de 5 mm – 75 °C,
- $2/3 * TMI$  en nuage.



*Figure 13 : Vues d'un four destiné à la mesure des TMI en nuage et d'un essai de TMI en couche (photos INERIS)*

#### Sources instantanées :

La valeur de l'énergie minimale d'inflammation des produits renseigne sur les types de sources d'inflammation instantanées à considérer. Pour les poussières, cette caractéristique est déterminée expérimentalement au moyen de la norme EN 13821 [39].

Les étincelles d'origine électrostatique, électriques et mécaniques sont susceptibles d'enflammer les ATEX dans le cas de tous les gaz et vapeurs et dans le cas des poussières dont l'EMI est suffisamment faible (typiquement inférieure à 1 J). La figure 14 présente une inflammation dans un inflammateur MIKE 3 (fourni par la société Kühner AG).



*Figure 14 : Vue d'une inflammation au cours d'un essai d'EMI (photo INERIS)*

Dans le cas des pulvérulents inflammables, l'EMI peut être complétée par certaines caractéristiques électriques afin d'évaluer plus précisément le risque de générer des charges électrostatiques. Ces caractéristiques sont :

- la résistivité volumique, qui reflète l'aptitude du produit testé à laisser passer les charges électriques et qui est déterminée à partir d'une mesure potentiométrique, au moyen de la norme CEI 1241-2-2 [40],
- le temps de demi-décharge, qui est la durée nécessaire à la perte dissipative de 63 % de la charge initiale. Cette caractéristique est déterminée au moyen de la norme NF EN 61340-2-1 [41].

### 3.2.1.3 SEVERITE DE L'EXPLOSION

La sévérité de l'explosion est évaluée au cours d'essais de violence d'explosion, durant lesquels l'évolution de la pression est enregistrée après inflammation d'une ATEX (cf. Fig. 15).

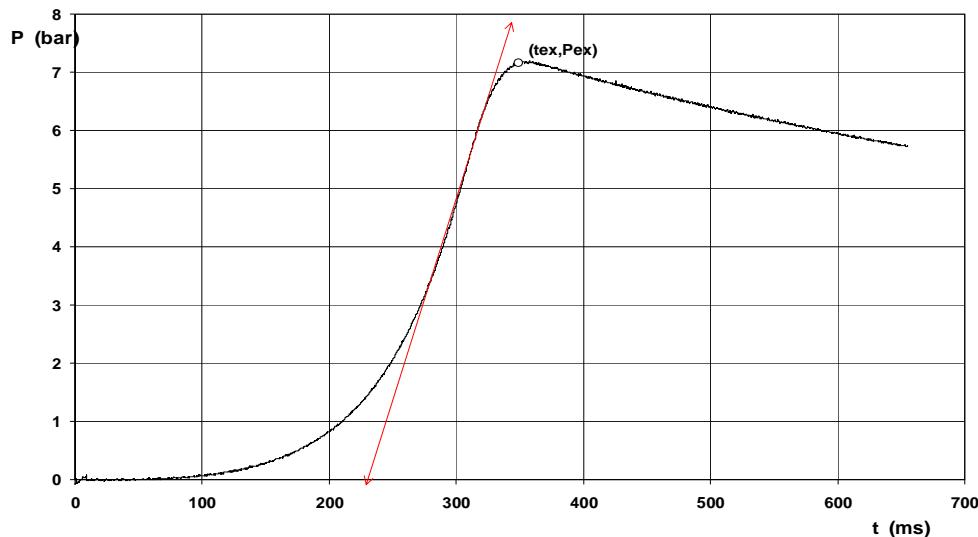


Figure 15 : Vue de l'évolution de la pression au cours d'un essai d'explosion de poussière en sphère de 20 L

Deux valeurs caractéristiques sont relevées :

- la pression maximale d'explosion :  $P_{\max}$ ,
- la vitesse maximale de montée en pression :  $(dP/dt)_{\max}$ .

Dans le cas des poussières, les normes NF EN 14034-1 [42] et 14034-2 [43] décrivent le mode opératoire d'essai. Quant aux gaz et vapeurs, le protocole d'essai est défini dans la norme NF EN 13673 [44].

Si la pression maximale d'explosion dans un volume clos est réputée indépendante du volume du récipient d'essai, la vitesse maximale de montée en pression varie selon la relation suivante, connue sous le nom de loi cubique [20] :

$$K_{st} = (dP/dt)_{\max} * V^{1/3} \quad (1)$$



Avec :

V volume du récipient d'essai ( $m^3$ ),

$(dP/dt)_{max}$  vitesse maximale de montée en pression (bar/s)

Kst coefficient de violence d'explosion des poussières (bar.m/s)

Le coefficient Kst représente une vitesse maximale de montée en pression normalisée pour un récipient de  $1 m^3$ .

Dans le cas des gaz et vapeurs, l'équation cubique est également applicable et permet de déterminer le coefficient Kg. Ce coefficient est toutefois très peu employé et en pratique on lui préfère la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{max}$ .

La loi cubique est largement utilisée pour comparer la violence d'explosion des poussières en les classant dans des catégories de violence d'explosion :

- Kst entre 1 et 200 bar.m/s : St1, violence d'explosion faible,
- Kst entre 200 et 300 bar.m/s : St2, violence d'explosion moyenne,
- Kst supérieure à 200 bar.m/s : St3, violence d'explosion élevée.

Toutefois, il est nécessaire de ne pas perdre de vue les conditions d'application de cette relation. En particulier, il est nécessaire de porter attention aux aspects suivants :

- similarité des géométries entre le récipient d'essai et l'équipement de procédé dans lequel l'ATEX est susceptible de se former et d'être enflammée,
- source d'inflammation ponctuelle,
- énergie d'inflammation proche de l'EMI,
- absence d'effets de paroi, qui perturbent la propagation de la combustion,
- épaisseur du front de flamme négligeable devant le rayon du récipient d'essai.

En particulier, cette dernière condition n'est pas vérifiée lorsque la flamme est caractérisée par un rayonnement important. Ceci est certainement le cas par exemple dans le cas des particules très fines. Aussi, l'essai de violence d'explosion adapté aux particules de taille micrométrique ne peut pas être transposé directement au cas des nanoparticules. L'adaptation du dispositif expérimental est donc nécessaire pour caractériser ces produits, pour lesquels la mesure de la vitesse de flamme semble plus pertinente. La détermination de ce dernier paramètre n'est pas normalisée dans la mesure où elle n'est pas utilisée directement dans le cadre des problématiques de sécurité industrielle, toutefois, de nombreux travaux y ont été consacrés. On peut notamment citer ceux de Dahoe [44].

### 3.2.2 TRAVAUX CONCERNANT L'AMELIORATION DE LA CARACTERISATION DE LA SENSIBILITE DES POUSSIERES AUX ETINCELLES

La prévention des explosions dans les procédés qui produisent ou qui mettent en œuvre des poussières ou des poudres combustibles s'appuie notamment sur la mesure de l'EMI des produits. En effet, cette valeur est liée à la sensibilité du produit aux étincelles, et en particulier aux sources d'inflammation d'origine électrostatique. La détermination de l'EMI est décrite dans différentes références, et en particulier les normes CEI 1241-2-3 [46] et NF EN 13821 [39], dont la plus fréquemment mise en œuvre est actuellement la dernière d'entre elles. Les différences entre ces deux documents portent essentiellement sur le circuit de génération de l'étincelle, le système de dispersion du produit ainsi que sur la procédure d'essai proprement dite.

#### 3.2.2.1 CONTEXTE ET OBJECTIF

Une revue de la littérature exposée dans un article publié en 2008 [47] a permis de relever les principaux facteurs influents sur les mesures d'EMI :

- distribution granulométrique des particules,
- concentration des poussières dans la zone proche de l'étincelle,
- méthode de dispersion de la poussière,
- délai entre la dispersion de la poussière et l'application de l'étincelle.

Afin d'être en mesure d'appliquer la norme de référence NF EN 13821 [39] pour la détermination des EMI, l'INERIS a fait l'acquisition en 2002 d'un inflammateur de type MIKE 3. Jusqu'alors, ces essais étaient effectués au moyen de l'inflammateur Hartmann conçu au CERCHAR (Centre de Recherches de Charbonnages de France), en application de la norme éditée par la Commission Electrotechnique Internationale, CEI 1241-2-3 [46].

L'objectif des travaux publiés en 2008 [47] a été de comparer les résultats obtenus au moyen des inflammateurs Hartmann et MIKE 3, représentés sur la figure 16. Ces travaux ont également fait l'objet d'un rapport technique destiné au ministère chargé de l'environnement [48].



Interface de contrôle et de commande de l'inflammateur Hartmann



Base de l'inflammateur Hartmann



Inflammateur MIKE 3

Figure 16 : Vues des deux inflammateurs utilisés (photos INERIS)

Les principales caractéristiques des deux équipements comparés sont listées dans le tableau 12 suivant.

Caractéristique	MIKE 3	Hartmann
Fabricant	KÜHNER AG	CERCHAR
Norme applicable	CEI 1241-2-3	NF EN 13821
Hauteur du tube	300 mm	430 mm
Diamètre interne du tube	70 mm	70 mm
Volume du tube	1,2 L	1,6 L
Matériau du tube	Verre	Plexiglass
Mode de dispersion des poussières (alimentation par le réseau d'air comprimé)	Pneumatique Pression : 7 bar	Pneumatique Pression : 450 mbar (pré-soulèvement) et 500 mbar (dispersion)
Délai entre la dispersion des poussières et l'application de l'étincelle (valeurs disponibles)	60 à 180 ms	0,3 ; 0,35 ; 0,4 ; 0,45 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,8 ; 0,9, 1 s
Forme des électrodes	Pointes en inox	Pointes en inox
Distance inter-électrodes	6 mm	6 mm
Hauteur des électrodes depuis la base du tube	100 mm	100 mm
Energie délivrée (valeurs disponibles)	1 ; 3 ; 10 ; 30 ; 100 ; 300 ; 1000 mJ	4,5 ; 5,9 ; 7,6 ; 9,4 ; 12 ; 16 ; 21 ; 27 ; 36 ; 45 ; 58 ; 77 ; 105 ; 158 ; 225 ; 360 ; 540 ; 810 ; 1200 mJ

Caractéristique	MIKE 3	Hartmann
Circuit(s) électrique(s)	<p>Circuit à déclenchement par relais à tension élevée à l'aide d'un système à deux électrodes (pour les énergies de 1 et 3 mJ) (normalisé en annexe A1 de la norme NF EN 13821)</p> <p>Circuit à déclenchement par déplacement des électrodes à l'aide d'un système à deux électrodes (pour les énergies de 10, 30, 100, 300 et 1000 mJ) (normalisé dans l'annexe A2 de la norme NF EN 13821 et dans l'annexe A3 de la norme CEI 1241-2-3)</p>	<p>Circuit à déclenchement par transformateur à l'aide d'un système à deux électrodes (normalisé dans l'annexe A6 de la norme NF EN 13821 et dans l'annexe A5 de la norme CEI 1241-2-3)</p>
Possibilité de modifier l'inductance du circuit électrique	<p>Oui</p> <p>0 ou 1 mH</p>	Non

*Tableau 12 : Principales caractéristiques des deux inflamateurs comparés*

### 3.2.2.2 PRINCIPE DE LA METHODE D'ESSAI

L'énergie minimale d'inflammation (EMI) d'une poussière combustible est la plus faible énergie qui est suffisante pour obtenir l'inflammation, dans des conditions d'essai spécifiées, de l'atmosphère explosive la plus facilement inflammable qui est constituée par une suspension de la poussière dans l'air.

La détermination de l'EMI consiste à disperser pneumatiquement une masse donnée de poussière dans un tube ouvert transparent. Une étincelle électrique d'énergie donnée est appliquée entre deux électrodes placées à l'intérieur du tube. Le diagnostic de l'inflammation est visuel : propagation ou non d'une flamme.

Les paramètres que l'on fait varier au cours des différents essais sont les suivants :

- masse de poussière déposée dans l'inflamateur (et donc concentration moyenne en poussière du nuage après dispersion),
- délai entre le début de la dispersion et l'application de l'étincelle,
- énergie stockée dans le circuit électrique.

L'EMI est donc l'énergie initialement stockée dans les condensateurs qui est juste suffisante pour provoquer l'inflammation de la suspension de poussière, dans les conditions optimales de délai d'inflammation et de concentration en poussière.

### 3.2.2.3 INTERPRETATION USUELLE DES RESULTATS

Il est établi que le résultat d'un essai de détermination de l'EMI est représentatif de la sensibilité du produit à être enflammé par une source d'inflammation d'origine électrostatique. De même, la comparaison des résultats de l'essai de détermination de l'EMI permet de conclure quant à la sensibilité relative de différents produits soumis à l'essai.

Néanmoins, l'inflammation d'un nuage de poussières par un phénomène d'origine électrostatique est complexe et diffère du mécanisme mis en œuvre durant l'essai. Aussi, il n'est pas possible de qualifier précisément la sensibilité du produit en fonction du résultat de l'essai. La formulation préconisée pour l'interprétation des résultats d'EMI s'appuie sur les valeurs d'énergies pouvant être délivrées par l'inflammeur MIKE 3. Celle-ci est la suivante :

- EMI > 1000 mJ (aucune inflammation obtenue au cours des essais) : produit pas ou peu sensible au risque d'inflammation par un phénomène d'origine électrostatique,
- 30 mJ < EMI < 1000 mJ : produit sensible au risque d'inflammation par un phénomène d'origine électrostatique,
- 3 mJ < EMI < 30 mJ : produit très sensible au risque d'inflammation par un phénomène d'origine électrostatique,
- EMI < 3 mJ : produit extrêmement sensible au risque d'inflammation par un phénomène d'origine électrostatique.

### 3.2.2.4 DEMARCHE EXPERIMENTALE

La campagne d'essais de comparaison des résultats obtenus avec les deux inflammeurs a consisté à tester différents produits (cf. Tableau 13), choisis sur la base de la gamme d'EMI et de leur type, afin de satisfaire les critères de conformité des normes EN 13821 [39] pour l'inflammeur MIKE 3 et CEI 1241-2-3 [46] pour l'inflammeur Hartmann.

Gamme d'énergie	Produit	Type (en référence à [39])
1 mJ – 10 mJ	Fleur de soufre	Minéral naturel
	Toner	Organique synthétique
	Anthraquinone	Organique synthétique
	Acide nicotinique (dénomination utilisée pour les essais inter-laboratoires : CaRo 05)	Organique synthétique
	Stéarate de calcium	Organique synthétique
10 mJ – 100 mJ	Lycopodium	Organique naturel
	Amidon de blé	Organique naturel
	Amidon de maïs	Organique naturel
	Poussière de bois	Organique naturel
	Aluminium	Métal
	Produit agroalimentaire 1	Organique naturel
	Produit agroalimentaire 2	Organique naturel

Gamme d'énergie	Produit	Type (en référence à [39])
100 mJ – 1 J	Poussière d'aluminium	Métal
	Fibre de pois broyée	Organique naturel
	Cacao	Organique naturel
	Gomme arabique atomisée	Organique naturel
	Poussière de charbon	Charbon
	Produit pharmaceutique	Organique synthétique

Note : les données relatives à la distribution granulométrique de ces produits ne sont pas précisées, du fait du lien existant avec des contrats commerciaux ou de recherche avec des industriels. C'est pourquoi leur dénomination apparaît évasive. Ces produits ont été testés sans préparation (tamisage ou séchage) préalable. Tous les essais ont été effectués à la même période de temps, sur une durée de deux mois environ.

*Tableau 13 : Liste des produits retenus pour l'étude*

### 3.2.2.5 RESULTATS

Le tableau 14 suivant rassemble, pour les différents produits étudiés, la sensibilité aux sources d'inflammation d'origine électrostatique qui peut être déduite des résultats des essais de détermination de l'EMI.

Gamme d'énergie	Produit	Sensibilité aux sources d'inflammation d'origine électrostatique	
		MIKE 3	Hartmann
1 mJ – 10 mJ	Fleur de soufre	extrêmement sensible	très sensible
	Toner	extrêmement sensible	très sensible
	Antraquinone	extrêmement sensible	très sensible
	Acide nicotinique (CaRo 05)	extrêmement sensible	très sensible
	Stéarate de calcium	très sensible	très sensible
10 mJ – 100 mJ	Lycopodium	très sensible	très sensible
	Amidon	sensible	très sensible
	Amidon de maïs	sensible	sensible
	Poussière de bois	sensible	sensible
	Aluminium	sensible	sensible
	Produit agroalimentaire 1	sensible	sensible
	Produit agroalimentaire 2	sensible	sensible
100 mJ – 1 J	Poussière d'aluminium	sensible	sensible
	Fibre de pois broyée	sensible	Très peu sensible
	Cacao	sensible	Très peu sensible
	Gomme arabique atomisée	sensible	Très peu sensible
	Poussière de charbon	Très peu sensible	Très peu sensible
	Produit pharmaceutique	Très peu sensible	Très peu sensible

*Tableau 14 : Comparaison de la sensibilité des produits aux sources d'inflammation d'origine électrostatique déduite des résultats des essais d'EMI*

La comparaison des résultats de sensibilité aux sources d'inflammation d'origine électrostatique déduits des résultats des essais de détermination de l'EMI au moyen des deux inflammateurs MIKE 3 et Hartmann, met en évidence les éléments suivants :

- dans la gamme de 1 à 10 mJ, l'utilisation de l'inflammateur MIKE 3 permet de discriminer les produits « extrêmement sensibles » des produits « très sensibles ». En effet, dans quatre cas sur cinq, les produits apparaissent comme « extrêmement sensibles » lors de l'essai au moyen de l'inflammateur MIKE 3 mais seulement « très sensibles » lors des essais réalisés avec l'inflammateur Hartmann, alors que, dans un cas sur cinq, les essais réalisés avec l'un ou l'autre inflammateur conduisent à identifier le produit comme « très sensible »,
- dans la gamme de 10 à 100 mJ, les sensibilités obtenues à la suite des essais réalisés sur 6 produits ne dépendent pas de l'inflammateur utilisé (« très sensible » dans 1 cas et « sensible » dans 5 cas) ; au contraire, pour un produit qui apparaît comme « très sensible » à l'issue de l'essai au moyen de l'inflammateur Hartmann, le même produit apparaît comme seulement « sensible » d'après le résultat de l'essai réalisé au moyen de l'inflammateur MIKE 3,
- dans la gamme de 100 mJ à 1 J, l'utilisation des deux inflammateurs Hartmann et MIKE 3 conduit à identifier certains produits comme ayant des sensibilités différentes :
  - dans trois cas sur six, les produits apparaissent comme « sensibles » (1 cas) ou « très peu sensible » (2 cas), avec l'un comme l'autre inflammateur,
  - au contraire, dans trois autres cas, les produits apparaissent comme « sensibles » lors d'essais réalisés au moyen de l'inflammateur MIKE 3, alors qu'ils apparaissent comme « très peu sensibles » lors d'essais réalisés au moyen de l'inflammateur Hartmann.

Ces résultats sont représentés graphiquement sur la figure 17 ci-dessous.

### Comparaison des résultats d'EMI

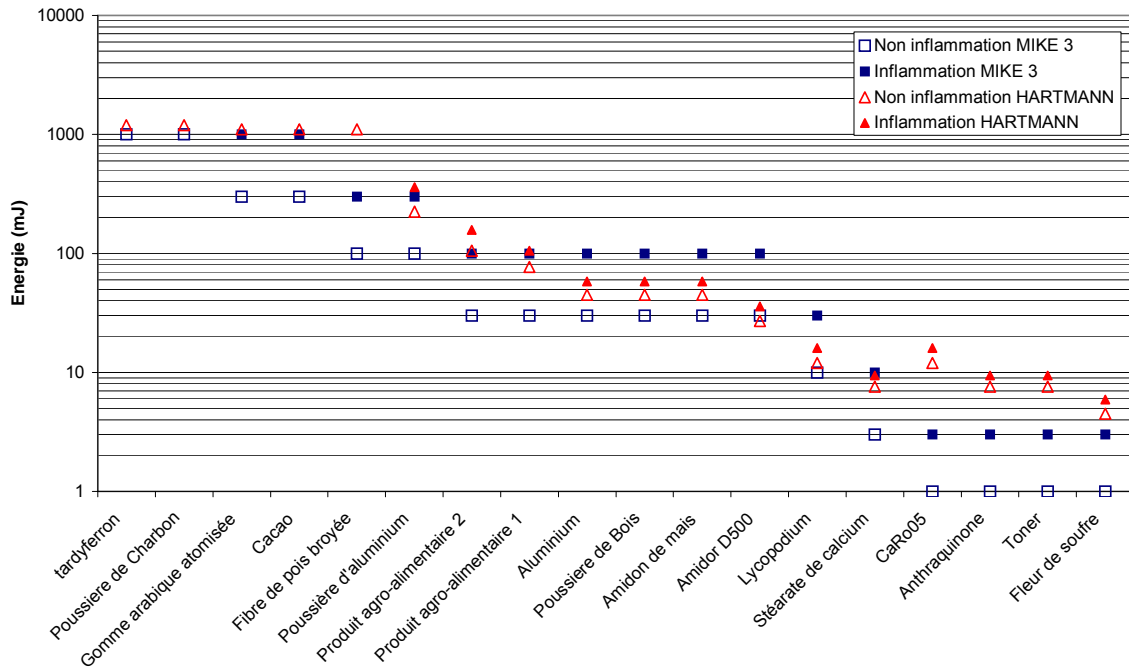


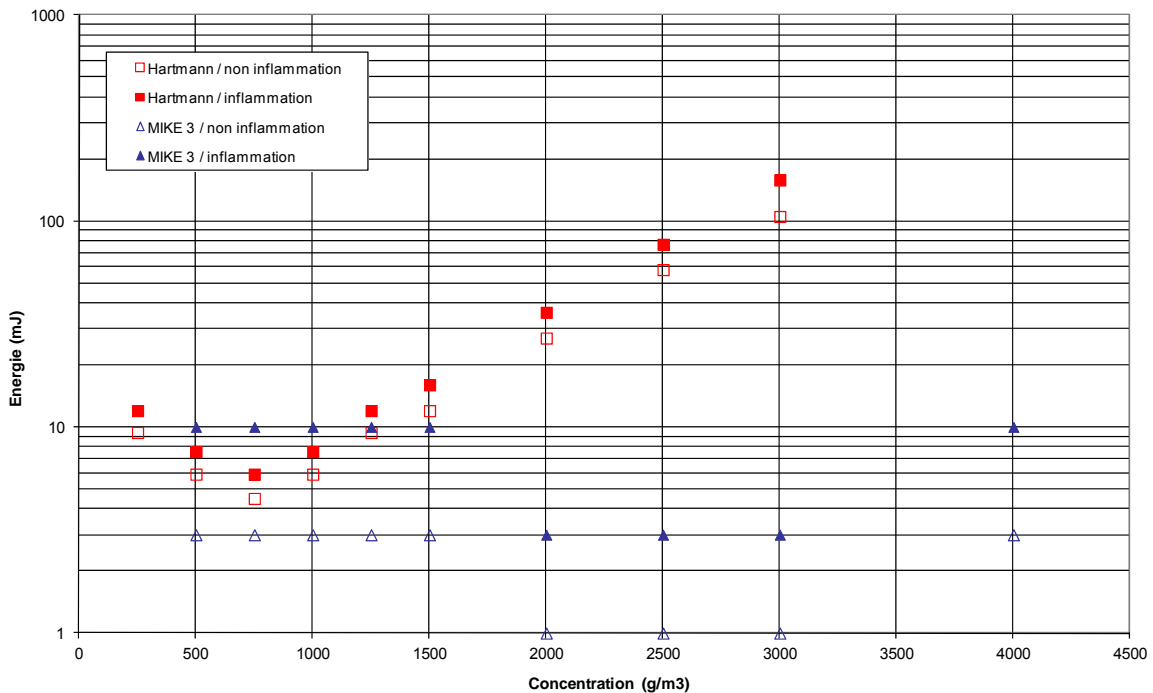
Figure 17 : Graphique rassemblant les résultats d'EMI pour les différents produits testés

La revue bibliographique analysée dans la publication relative à ces travaux [44] met en évidence différents facteurs d'influence sur l'inflammation par étincelle d'un nuage de poussières.

En premier lieu, on peut citer la distribution granulométrique des poussières : l'énergie d'inflammation diminue avec la dimension des particules, du fait de l'augmentation de la surface spécifique du nuage.

En second lieu, la concentration du nuage dans la zone d'amorçage est un paramètre important, dans la mesure où la propagation de l'inflammation est conditionnée par une proximité suffisante entre les particules du nuage. La concentration moyenne en poussière a donc une influence importante sur la probabilité d'inflammation. Ceci est confirmé par les résultats représentés sur la figure 18 ci-dessous.





*Figure 18 : Comparaison des résultats obtenus sur les deux inflammateurs pour la fleur de soufre*

Note : la concentration moyenne en poussières est calculée sur la base de la masse introduite dans le tube et du volume du tube. Les délais entre la dispersion des poussières et l'application de la source d'inflammation sont de 300 ms pour l'inflammateur Hartmann et 180 ms pour l'inflammateur MIKE 3.

Cette figure montre également que la concentration moyenne en poussières dans le tube n'est pas le seul facteur à considérer.

Effet, le mode de dispersion de poussière utilisé, de même que le délai entre la dispersion et l'application de la source d'inflammation influent sur la turbulence à l'intérieur du tube, ainsi que sur la distribution des particules dans la zone d'allumage. En particulier, la dimension et la forme du disperseur, comme la pression de dispersion sont très différents sur les deux inflammateurs comparés. C'est le cas également de la plage de délai disponible entre la dispersion et l'application de l'étincelle. C'est sans doute une combinaison de ces paramètres qui conduit à l'écart observé entre les concentrations optimales qui apparaissent sur la figure 18.

Cet écart n'est pas une constante pour tous les échantillons analysés. Ceci est certainement lié à la nature, l'état de surface, la forme et la distribution granulométrique des poussières testées, toutefois aucune corrélation simple ne peut être mise en évidence à ce stade.

En ce qui concerne l'alimentation électrique de l'étincelle, certains auteurs ont montré que les étincelles générées par un circuit électrique dans un inflammateur ne peuvent pas être considérées comme représentatives de celles se produisant au sein d'un nuage de poussières, dans des conditions industrielles [47]. De plus, en fonction de la nature du circuit électrique d'alimentation, les résultats d'EMI obtenus sont différents. Les essais reportés dans la publication [47] montrent que la probabilité d'inflammation du lycopodium à une énergie de 30 mJ sans inductance est inférieure à celle obtenue en ajoutant une inductance de 1 mH dans le circuit. D'autres auteurs ont montré que la durée de l'étincelle et la densité d'énergie de l'étincelle influent sur les résultats [47].

En conclusion, il ressort de cette étude que, en règle générale, les EMI mesurées avec l'inflammateur MIKE 3 sont inférieures ou égales à celles mesurées avec l'inflammateur le plus ancien. Cela est particulièrement vrai pour les gammes d'énergie inférieure à 10 mJ et supérieure à 100 mJ. Les différences observées peuvent être de nature à modifier la classification de la sensibilité aux sources d'inflammation électrostatiques des échantillons testés. De plus, il semble que l'utilisation de l'inflammateur MIKE 3 permet de mieux discriminer cette sensibilité et donc de mieux adapter les recommandations en matière de prévention des sources d'inflammation. La revue bibliographique montre que la distribution granulométrique et la concentration de poussière dans la zone d'allumage sont des facteurs influents sur les résultats d'EMI, de même que le procédé de dispersion de la poussière dans le tube, le délai entre la dispersion et la décharge disruptive, ainsi que la nature du circuit électrique. Ces trois derniers points peuvent expliquer certaines différences observées entre les résultats obtenus avec les deux inflammateurs comparés.

### **3.2.3 TRAVAUX CONSACRES A L'AMELIORATION DE LA CARACTERISATION DE LA SENSIBILITE AUX AMBIANCES ET AUX SURFACES CHAUDES**

Dans certaines conditions, des phénomènes d'auto-échauffement peuvent affecter les dépôts de matériaux solides combustibles et en amorcer la combustion.

Afin d'évaluer les risques d'auto-échauffement d'un produit dans ses conditions de mise en œuvre ou de stockage et de prévenir l'occurrence de ce type de source d'inflammation, il est possible de déterminer expérimentalement les températures critiques auxquelles les matériaux s'enflamment spontanément.

#### **3.2.3.1 GENERALITES SUR L'AUTO-ECHAUFFEMENT**

L'auto-échauffement d'un produit concerne des réactions exothermiques impliquant ou non l'oxygène de l'air ambiant, avec la caractéristique que la production de chaleur est plus rapide que sa dissipation. Il se produit alors une montée en température du produit susceptible, dans certains cas, de déclencher un incendie par le processus d'auto-inflammation. L'inflammation entraîne une combustion avec ou sans flamme (incandescence). Cette dernière peut ensuite dégénérer en combustion avec flamme, selon les conditions locales de ventilation et de diffusion de l'air ainsi que de la nature du produit.

La matière organique réagit avec l'oxygène de l'air à partir d'une certaine température et est susceptible de brûler spontanément et complètement dans un délai de temps plus ou moins long. Lorsque les conditions de dépôt ou de stockage d'une substance combustible sont telles que la chaleur dégagée par les réactions d'oxydation n'est pas intégralement dissipée par les échanges thermiques entre le système réactionnel et le milieu extérieur, il se produit une élévation de température. Le phénomène d'auto-échauffement dépend essentiellement des deux paramètres suivants :

- la température du produit et la température ambiante,
- la dimension de stockage.

Pour évaluer expérimentalement les dangers liés à l'auto-inflammation on identifie, on caractérise et on extrapole les dangers liés aux dépôts et stockages des matériaux pulvérulents. Plusieurs essais d'analyse thermique et de combustion sont pertinents pour classer les produits. Les plus fréquemment mis en œuvre sont les suivants :

- l'analyse thermique différentielle couplée à une analyse thermogravimétrique (ATD-ATG) qui permet de classer les produits en fonction de leur oxy-réactivité. Ces essais sont décrits dans un rapport technique rédigé à l'attention du ministère chargé de l'environnement [49],
- les essais d'auto-échauffement en étuves isothermes (ETI), qui permettent d'établir une relation entre la dimension critique de stockage et la température du produit, en fonction de la forme du dépôt. Une norme relativement récente [50] en décrit le mode opératoire, mis en œuvre de longue date à l'INERIS, comme l'indique un rapport technique de l'INERIS pour le ministère chargé de l'environnement [51].

Les résultats de laboratoire sont extrapolés aux situations industrielles en utilisant les modèles mathématiques de Frank-Kamenetskii [52].

Des études ont été menées dans les années 1920 par Semenov pour analyser la combustion dite spontanée ou auto-échauffement. Elles ont été développées ensuite dans les années 1950-1960 par Frank-Kamenetskii [52].

La théorie de Semenov considère que la température est uniforme dans tout le volume. Ce modèle fait intervenir les dimensions géométriques du produit : sa surface et son volume. Toutefois, ce modèle n'est valable que pour les systèmes qui se réfèrent aux solides combustibles de taille réduite, en effet il ne prend pas en compte les gradients thermiques entre l'intérieur et la périphérie du matériau.

La théorie de Frank-Kamenetskii est plus précise que la théorie de Semenov. Elle prend en compte la résistance au transfert de chaleur au sein du produit en raison d'une conductivité thermique faible. A l'intérieur du produit, le transfert de chaleur s'effectue par conduction et à l'extérieur le transfert de chaleur s'effectue rapidement (cf. Fig. 19). Ce modèle fait intervenir les dimensions géométriques et la conductivité thermique du produit.

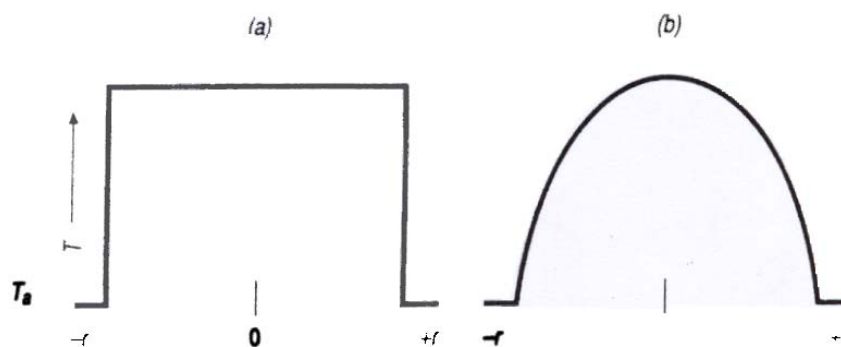


Figure 19 : Allure des températures théoriques dans les modèles de Semenov (a) et Frank-Kamenetskii (b) (source [52])

La figure 19 représente les courbes de températures envisagées dans les théories de Semenov (a) et Frank-Kamenetskii (b) :

- dans les conditions de Semenov, toutes les substances qui réagissent sont à la température  $T$ , le transfert s'effectue à la surface ( $-r / +r$ ),
- dans les conditions de Frank-Kamenetskii, le transfert de chaleur s'effectue par conduction interne, la température de surface du produit  $T$  est égale à la température ambiante à la surface.

La théorie de Frank-Kamenetskii ne prend pas en compte les résistances de chaleur à la surface. Ceci est corrigé par la théorie de Thomas et Bowes [53].

En effet, celle-ci étudie le cas où il faut considérer simultanément la résistance aux transferts de chaleur à l'intérieur et à l'extérieur du produit. Ce modèle est le plus complet et il introduit la conductivité thermique du produit, les dimensions géométriques ainsi que les paramètres de convection et de rayonnement au niveau de l'interface à l'aide de l'expression du nombre de Biot ( $\alpha$ ) qui correspond au rapport entre coefficients de conduction dans le volume et de convection en surface :

$$\alpha = (h.r)/\lambda \quad (2)$$

avec :

$\lambda$  : conductivité thermique du produit (W/m/K),

$r$  : dimension du stockage (m),

$h$  : coefficient global d'échange du stockage (W/m<sup>2</sup>/K).

Bowes suggère que si la température centrale et la température de surface sont mesurées durant les essais d'auto-échauffement dans des fours, le nombre de Biot peut être estimé à partir de la relation (3) suivante :

$$\alpha = \beta \cdot \left( \frac{T_0 - T_s}{T_s - T_a} \right) \quad (3)$$

avec :

$\beta$  : constante géométrique égale à 2,6 pour un cube et à 2,7 pour un cylindre long,

$T_0$  : température à l'intérieur du matériau,

$T_s$  : température de surface,

$T_a$  : température ambiante.

Le nombre de Biot dépend de la taille du stockage et tend vers 0 lorsque  $r$  tend vers 0 à  $\lambda$  et  $h$  égaux.

Si la conductivité thermique du produit est très élevée par rapport au coefficient d'échange par convection, le nombre de Biot tend vers zéro : le produit est effectivement à une température interne uniforme, différente de la température ambiante. Il s'agit des conditions de Semenov.

Par contre, si la conductivité thermique du produit est faible et le coefficient de convection fort, alors  $\alpha$  tend vers l'infini et aucune correction n'est nécessaire. Il s'agit des conditions de Frank-Kamenetskii.

Dans le cas particulier de l'échauffement par un point chaud, l'apport de chaleur initial est autre que l'auto-échauffement. En particulier, quatre exemples peuvent se retrouver en situation industrielle [54] :

- un point chaud de matière inerte introduit dans un stockage de produit pulvérulent à température initiale donnée et qui se refroidit. C'est le cas des particules de métal chaudes introduites accidentellement dans un stockage, des étincelles mécaniques, ...
- un point chaud de matériau combustible introduit dans un stockage de produit pulvérulent à température initiale donnée, qui s'échauffe par oxydation. Il peut s'agir d'une partie du stockage surchauffée localement du fait par exemple du dysfonctionnement de la régulation en température d'un sécheur, ou encore d'un mégot de cigarette,
- un point chaud de matière inerte maintenu à température constante. Ceci correspond à un cas limite des deux premiers points : chaleur massique de la matière inerte très élevée ou vitesse de réaction de la matière combustible limitée par diffusion. Ceci pourrait correspondre au cas des surfaces chauffées par l'extérieur : soudure, équipement électrique, ...
- un point chaud de matière inerte qui génère un flux de chaleur constant. Il peut s'agir dans ce cas de la chaleur générée par un appareil électrique.

La différence majeure entre la théorie de l'auto-échauffement et l'échauffement par point chaud est la présence du terme correspondant à la source de chaleur (autre que l'oxydation chimique) dans le bilan thermique, dans le second cas. Cette émission de chaleur peut prendre plusieurs formes géométriques : une plaque, un cylindre ou une sphère.

### 3.2.3.2 RECHERCHE D'UNE CORRELATION ENTRE LES ESSAIS EN ETUVES ISOTHERMES ET L'EPREUVE DE DETERMINATION DE LA TEMPERATURE D'AUTO-INFLAMMATION EN COUCHE

#### 3.2.3.2.1 CONTEXTE ET OBJECTIF

Une épreuve normalisée consiste à mesurer la température d'auto-inflammation d'une couche d'épaisseur donnée de produit déposé sur une plaque chaude. Toutefois, la mise en œuvre du protocole expérimental de cette épreuve peut se révéler délicate, du fait par exemple de la propension de la prise d'essai à s'envoler sous l'effet des mouvements d'air, lorsque la sorbonne est utilisée, ou à se craqueler à la chaleur. Ceci peut conduire, lorsque la mise en œuvre du mode opératoire n'est pas possible avec une couche de 5 mm, à réaliser l'épreuve avec des couches de 15 mm.

D'autres essais, réalisés dans des étuves isothermes et dont la réalisation ne présente pas de tels inconvénients, permettent de déterminer une température critique d'auto-échauffement d'un produit disposé dans un contenant de dimension et de géométrie données. L'application d'un modèle permet, sur la base de ces résultats obtenus pour différentes dimensions, d'établir la relation entre la dimension du stockage et la température d'auto-échauffement.

Les phénomènes mis en évidence au cours de ces deux essais sont similaires et leurs résultats peuvent être rapprochés au moyen de relations théoriques. Une étude publiée en 2008 [55] a permis de développer une méthode de corrélation simple entre ces deux types d'essais, puis s'est attachée à vérifier expérimentalement la corrélation des résultats obtenus. Ces résultats ont également été diffusés sous la forme d'un rapport technique à destination du ministère chargé de l'environnement [56].

#### 3.2.3.2.2 ETABLISSEMENT D'UNE CORRELATION

On détermine expérimentalement la température critique d'auto-échauffement des produits pulvérulents dans une série de cubes grillagés de volume différent placés dans des étuves maintenues à une température constante. Grâce aux résultats expérimentaux et à l'application du modèle de Frank-Kamenetskii, on calcule, par régression linéaire, les valeurs des constantes M et N de l'équation (4) suivante :

$$r = \sqrt{\delta_c} T_e \exp\left(\frac{N}{2T_e} - \frac{M}{2}\right) \quad (4)$$

Avec :

r : demi-arête critique du cube (ou rayon critique d'un cylindre, demi-épaisseur critique d'une couche ...),

$\delta_c$  : facteur de forme ( $\delta_c = 2,6$  pour le cube),

$T_e$  : température de l'étuve à la condition critique,

$N = E / R$  ( $E$  : énergie d'activation et  $R$  : constante des gaz parfaits),

$M$  : paramètre global dépendant de plusieurs constantes ( $C_p$ ,  $\Delta H$ ,  $\rho$ ...).

Dans le cas d'un dépôt de poussières sur une surface chaude, la température « ambiante » n'est pas homogène.

La température de la surface inférieure de la couche de poussières est maintenue à la température de la surface chaude tandis que la température de la surface supérieure est déterminée à l'aide des valeurs de la température de la pièce et du nombre de Biot. On utilise l'équation (5) suivante, similaire à celle du modèle de Frank-Kamenetskii décrite ci-dessus :

$$z = \sqrt{\delta_{cp}} T_p \exp\left(\frac{N}{2T_p} - \frac{M}{2}\right) \quad (5)$$

Avec :

$z$  = demi-épaisseur critique du dépôt,

$T_p$  = température de la plaque,

$T_a$  = température ambiante.

Dans cette équation,  $\delta_{cp}$  est calculé suivant la formule (6) suivante :

$$\delta_{cp} \approx \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha}{1 + 2\alpha} \right)^2 \left( 1,4 + \frac{E}{RT_p^2} (T_p - T_a) \right)^2 \quad (6)$$

Avec  $\alpha$  : nombre de Biot

Cette formule est valable pour les valeurs de  $(E/RT_p^2) \cdot (T_p - T_a) > 8$  et  $\alpha > 0,5$ .

On peut noter que, pour le modèle de l'échauffement sur plaque chaude, le facteur de forme dépend de l'énergie d'activation apparente ( $E$ ), de la température ambiante ( $T_a$ ), de la température de la plaque ( $T_p$ ), de la forme du dépôt et de l'efficacité du transfert de chaleur de la surface du dépôt vers l'extérieur.

Le facteur de forme pour une ambiance de température homogène ne dépend en général que de la forme du dépôt.

En divisant l'équation (5), adaptée à l'auto-inflammation en couche, du modèle de Frank-Kamenetskii par l'équation (4),

pour la condition :

$$T_e \text{ (essai en étuve isotherme)} = T_p \text{ (essai sur plaque chaude)}$$

on obtient :

$$\frac{z}{r} = \frac{\sqrt{\delta_{cp}}}{\sqrt{\delta_c}} \quad (7)$$

ou encore :

$$r = \frac{2,28 z}{\left(\frac{\alpha}{1+2\alpha}\right) \left(1,4 + \frac{E}{RT_p^2} (T_p - T_a)\right)} \quad (7')$$

Cette équation (7') donne la demi-arête d'un cube en étuve isotherme qui correspond à la demi-épaisseur d'un dépôt sur surface chaude à la même température critique.

Pour estimer la température critique d'une couche de poussières sur une plaque chaude, il faut porter cette dernière équation (7') sur le graphique de la courbe obtenue au moyen des essais classiques en étuve isotherme. Le point d'intersection entre les deux courbes correspond à la température critique théorique.

#### Considérations relatives au nombre de Biot :

Si la température de la surface supérieure de la couche est maintenue à la température ambiante,  $\alpha = \infty$ .

Si la résistance au transfert de chaleur est répartie également entre l'intérieur de la couche (conduction) et l'extérieur de la couche (convection et rayonnement),  $\alpha = 1$ .

En pratique, un calcul détaillé d'une géométrie complexe est nécessaire pour estimer la valeur réelle du nombre de Biot, au moyen des relations (2) ou (3) ci-dessus.

#### 3.2.3.2.3 VALIDATION EXPERIMENTALE

Afin de vérifier expérimentalement la corrélation entre les résultats des essais d'auto-inflammation en couche et d'auto-échauffement en étuves isothermes, nous avons procédé comme suit, pour chacun des produits.

1. Réalisation d'essais d'auto-échauffement en étuves isothermes (cf. Fig. 20) et calcul des coefficients M et N par corrélation des points expérimentaux obtenus.





Figure 20 : Vue de l'intérieur d'une étuve, comportant le support de maintien du thermocouple et contenant un cube plein (source [56])

2. Calcul du facteur de forme  $\delta_{cp}$  et détermination graphique de la température d'auto-inflammation en couche, pour différentes valeurs du nombre de Biot et différentes épaisseurs de couche (5, 12,5 et 15 mm).
3. Réalisation des essais d'auto-inflammation en couche (cf. Fig. 21) pour les différentes épaisseurs de couche et comparaison des résultats théoriques et expérimentaux.

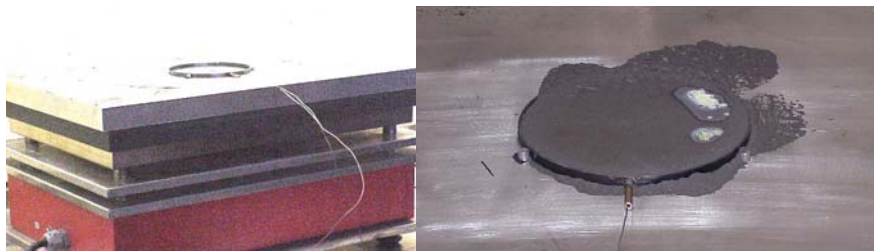


Figure 21 : Vues de la résistance chauffante, de la plaque métallique et d'un anneau ainsi que de l'inflammation d'un produit métallique (photos INERIS)

Nous avons travaillé avec les valeurs de nombre de Biot suivantes :

- $\alpha = \text{infini}$  (transferts de chaleur limités par la conduction) : modèle de Frank-Kamenetskii [52],
- $\alpha = 1$  (transferts de chaleur par conduction et convection) : modèle de Thomas et Bowes [53],
- $\alpha = 0,5$  (transferts de chaleur deux fois plus efficaces par convection que par conduction) : limite théorique du modèle de Thomas et Bowes [53].

Les incertitudes sur les TAI théoriques ont été déterminées graphiquement, sur la base de l'incertitude sur les températures critiques expérimentales. Ceci a permis de déterminer les TAI en couches théoriques minimales et maximales, pour chaque couple de valeurs d'épaisseur de couche et du nombre de Biot.

Quatorze produits, dont la nature est rassemblée dans le tableau 15 ci-dessous, ont été soumis aux essais.

N°	Nom	Type
1	Poussières de boues de station d'épuration	Organique naturel
2	Poussières de blé 1	Organique naturel
3	Poudre de pomme de terre	Organique naturel
4	Poussières de déchets	Organique naturel
5	Poussières de zinc	Métallique
6	Poudre de cacao	Organique naturel
7	Poussières de bois et de lin	Organique naturel
8	Charbon actif pulvérulent	Charbon
9	Poussières de blé 2	Organique naturel
10	Bois blanc	Organique naturel
11	Bois bitumé	Organique naturel
12	Poussières de blé 3	Organique naturel
13	Poudre de persulfate	Organique synthétique
14	Poussières de charbon	Charbon

Note : les données relatives à la distribution granulométrique de ces produits ne sont pas précisées, du fait du lien existant avec des contrats commerciaux ou de recherche avec des industriels. C'est pourquoi leur dénomination apparaît évasive. Ces produits ont été testés sans préparation (tamisage ou séchage) préalable. Tous les essais ont été effectués à la même période de temps, sur une durée de trois mois environ.

*Tableau 15 : Liste des produits soumis aux essais*

#### 3.2.3.2.4 RESULTATS

Les principaux enseignements issus des essais effectués sont rassemblés ci-dessous. Les tableaux de résultats peuvent être consultés dans la publication qui rapporte ces travaux [55].

Pour les couches de 5 mm, il est possible de prévoir la TAI en s'appuyant sur des essais en étuves isothermes effectués sur le même produit. Dans ce cas, la valeur du nombre de Biot la plus adaptée est égale à 1. Ceci correspond à une répartition du transfert de chaleur entre conduction à l'intérieur de la couche et convection en surface (modèle de Thomas et Bowes).

Dans ces conditions, la TAI théorique est obtenue avec une précision de l'ordre de 10 %, du même ordre de grandeur que les incertitudes associées à la TAI théorique. En général, la TAI théorique est supérieure à la TAI expérimentale.

Pour les couches de 12,5 et 15 mm, la prévision de la TAI peut également s'appuyer sur des essais en étuves isothermes, en faisant tendre le nombre de Biot vers l'infini. Ceci correspond à la situation dans laquelle les transferts de chaleur sont limités par la conduction à l'intérieur du matériau. La température de surface est alors égale à la température ambiante (modèle de Frank-Kamenetskii).

Ce calcul fournit une valeur de la TAI théorique inférieure à la TAI expérimentale d'environ 10 %, ce qui est du même ordre de grandeur que l'incertitude associée à la TAI théorique.

Il apparaît de plus que la méthode de corrélation des résultats des essais d'auto-échauffement en étuves isothermes et d'auto-inflammation en couche proposée n'est pas adaptée dans le cas de certains produits (zinc, blé, pomme de terre, persulfate, charbon). Ceci pourrait s'expliquer :

- du fait d'une valeur de  $\alpha$  inférieure à 0,5, ce qui pourrait être le cas de la poussière de zinc. En effet, des essais [51] ont montré que dans le cas d'une poussière d'aluminium, la faible valeur du nombre de Biot, évaluée expérimentalement au moyen de la relation (3), rend le modèle de Frank-Kamenetskii non applicable. Des essais complémentaires seraient nécessaires afin de généraliser ces résultats à d'autres produits pour lesquels la conduction est très efficace, comme les métaux, dans certaines conditions de granulométrie,
- par le fait que certains de ces produits subissent des modifications chimiques à basse température, comme les molécules complexes de certains produits agroalimentaires,
- dans le cas du persulfate, par le comportement particulier du produit, qui foisonne au cours de l'essai.

Dans ces différents cas, les conditions de validité des équations du modèle d'auto-échauffement utilisé ne sont pas satisfaites. La théorie de Frank-Kamenetskii n'est alors pas applicable. Cette hypothèse demande toutefois à être vérifiée par la conduite d'essais supplémentaires.

En définitive, cette méthode de corrélation peut être mise en œuvre pour estimer des températures d'auto-inflammation en couche dans le cas de certains produits. Il convient pour cela de choisir judicieusement la valeur du nombre de Biot utilisée, ainsi que de tenir compte de l'incertitude associée au résultat obtenu, de l'ordre de 20 %.

La conduite d'essais supplémentaires permettrait d'affiner la connaissance des types de produits pour lesquels les conditions de validité du modèle de Frank-Kamenetskii ne peuvent être réalisées, en particulier en ce qui concerne les produits qui subissent une transformation chimique à basse température et les matériaux dont le coefficient de conduction est élevé.

### 3.2.3.3 ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLAMMATION DE SOLIDES DIVISES PAR DES POINTS CHAUDS

#### 3.2.3.3.1 CONTEXTE ET OBJECTIF

La maîtrise de certains risques industriels, et en particulier les incendies, nécessite l'étude expérimentale de l'inflammation liée à la présence d'un point chaud dans la masse des produits stockés en vrac dans les installations. De nombreux paramètres sont influents sur ce type de phénomène : nature du produit, volume du contenant dans lequel le produit est placé, type et dimension du point chaud, température ...

Un dispositif expérimental et un protocole d'essai permettant de déterminer expérimentalement les températures critiques d'inflammation de produits pulvérulents par différents types de points chauds ont été développés en 2009 et ont fait l'objet d'une communication [57]. Ils ont également été publiés sous la forme d'un rapport technique pour le ministère chargé de l'environnement [58].

L'objectif de ces essais est le développement d'un protocole expérimental et d'un mode opératoire permettant de déterminer expérimentalement les températures critiques d'inflammation par un point chaud des solides divisés.

#### 3.2.3.3.2 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Ces premiers travaux ont porté sur l'inflammation du charbon de Lucy (charbon noir, granulométrie médiane 28  $\mu\text{m}$  et taux d'humidité 0 %) dans des cubes de volume égal à 1000 et 2700  $\text{cm}^3$ .

Les points chauds utilisés sont :

- une sphère inerte de 30 mm de diamètre chauffée au préalable à 450 °C dans un four, ou
- des cartouches chauffantes cylindriques inertes de 6,5 et 10 mm de diamètre (cf. Fig. 22). Il s'agit de résistances électriques chauffées par effet Joule et connectées à une alimentation électrique. La régulation de la température est effectuée au moyen d'un régulateur et d'un thermocouple de type K, classe 1, diamètre 1 mm, maintenu au contact de la surface externe du cylindre.



*Figure 22 : Vue de l'une des cartouches cylindriques utilisées*

Les thermocouples de mesure de la température au sein du produit sont maintenus au moyen du système représenté sur les figures 23 à 25 suivantes.

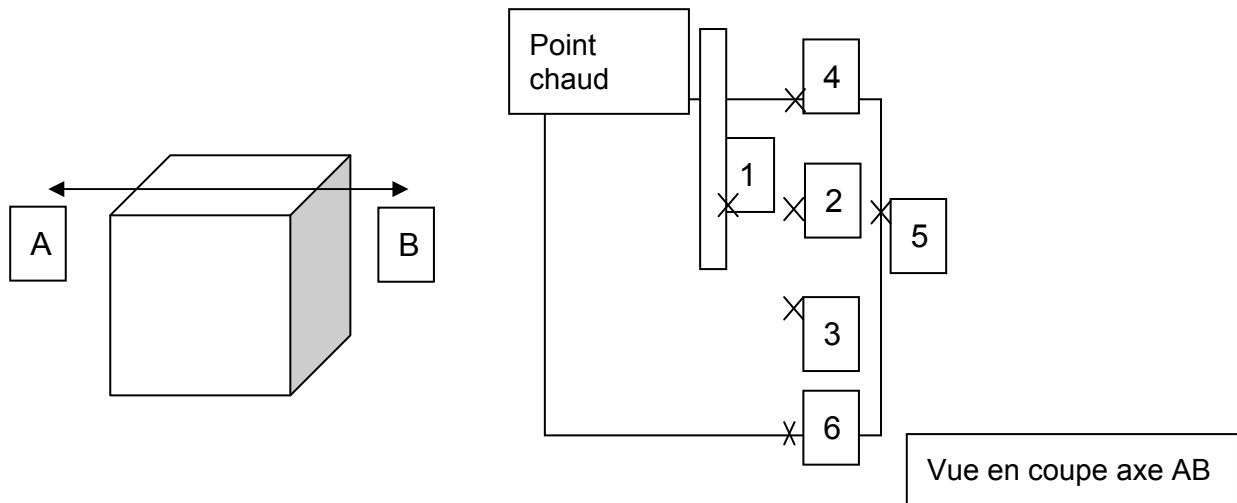


Figure 23 : Emplacement des points de mesure de la température au sein du produit, cas des essais avec des cylindres chauffants

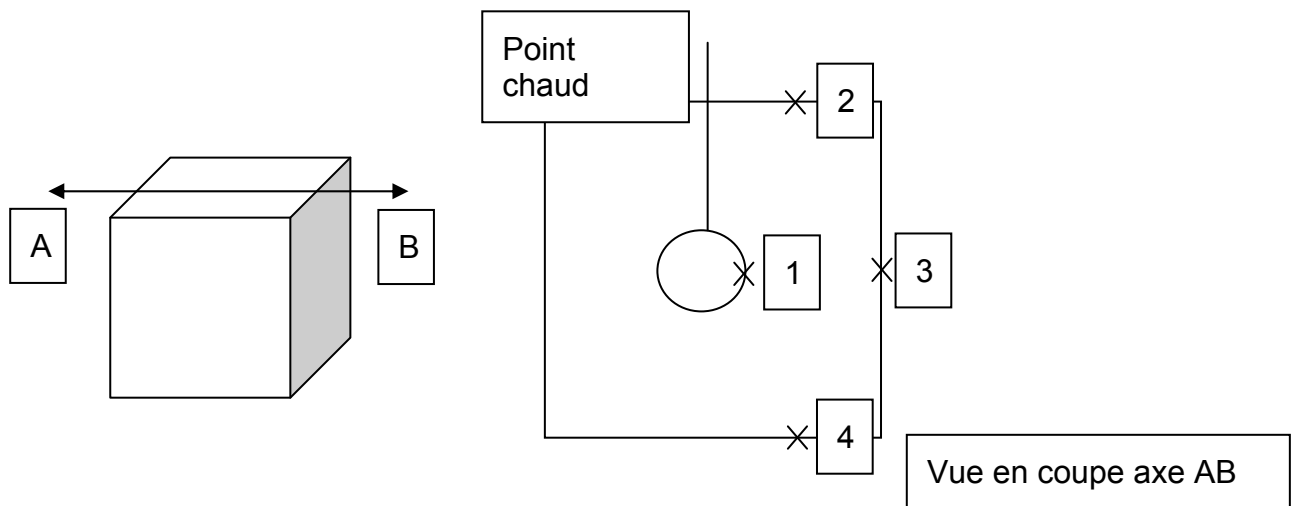


Figure 24 : Emplacement des points de mesure de la température au sein du produit, cas des essais avec une bille chauffée

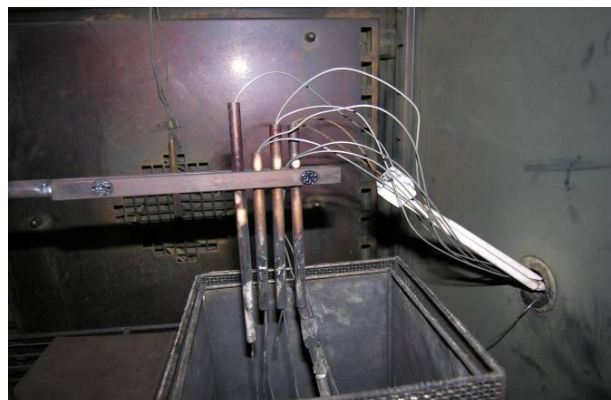


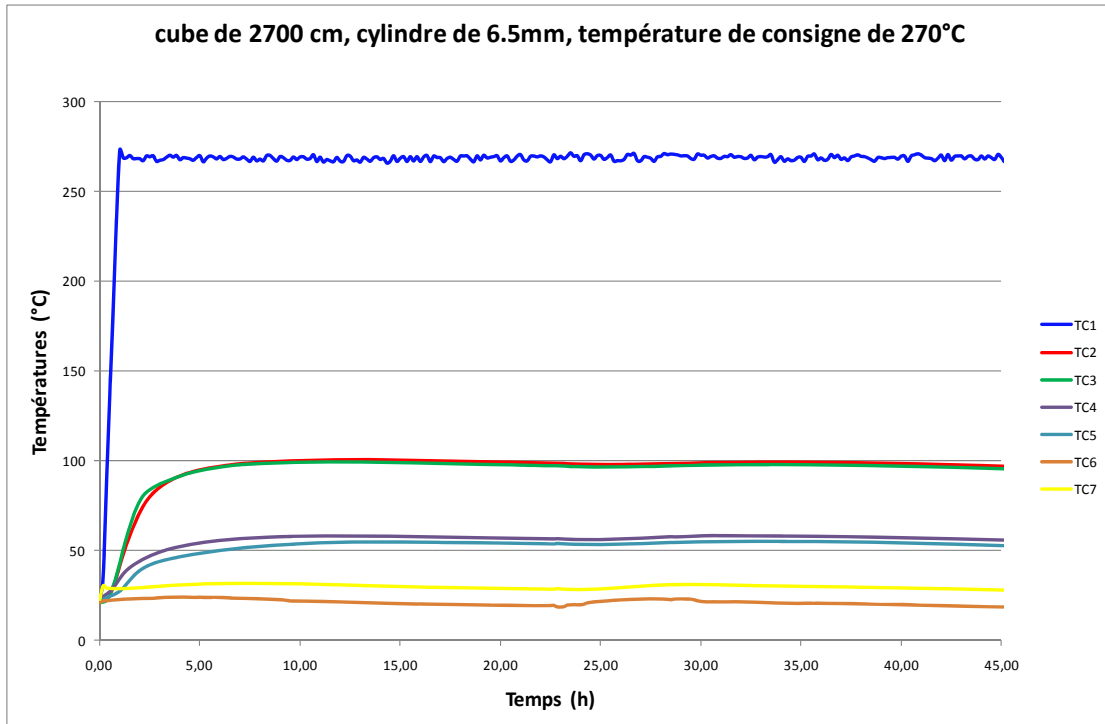
Figure 25 : Vue du dispositif de maintien des thermocouples au sein du produit (photo INERIS)

Après introduction du point chaud, les températures dans le cube sont enregistrées. Si celles-ci augmentent rapidement et dépassent la température du point chaud, l'inflammation s'est produite. En revanche, si les températures dépassent celle du point chaud mais se stabilisent sur un plateau à la valeur de la température du point chaud, l'inflammation ne s'est pas produite. La température critique d'inflammation est située au centre de l'intervalle borné par les deux températures d'inflammation et de non inflammation.

### 3.2.3.3 RESULTATS

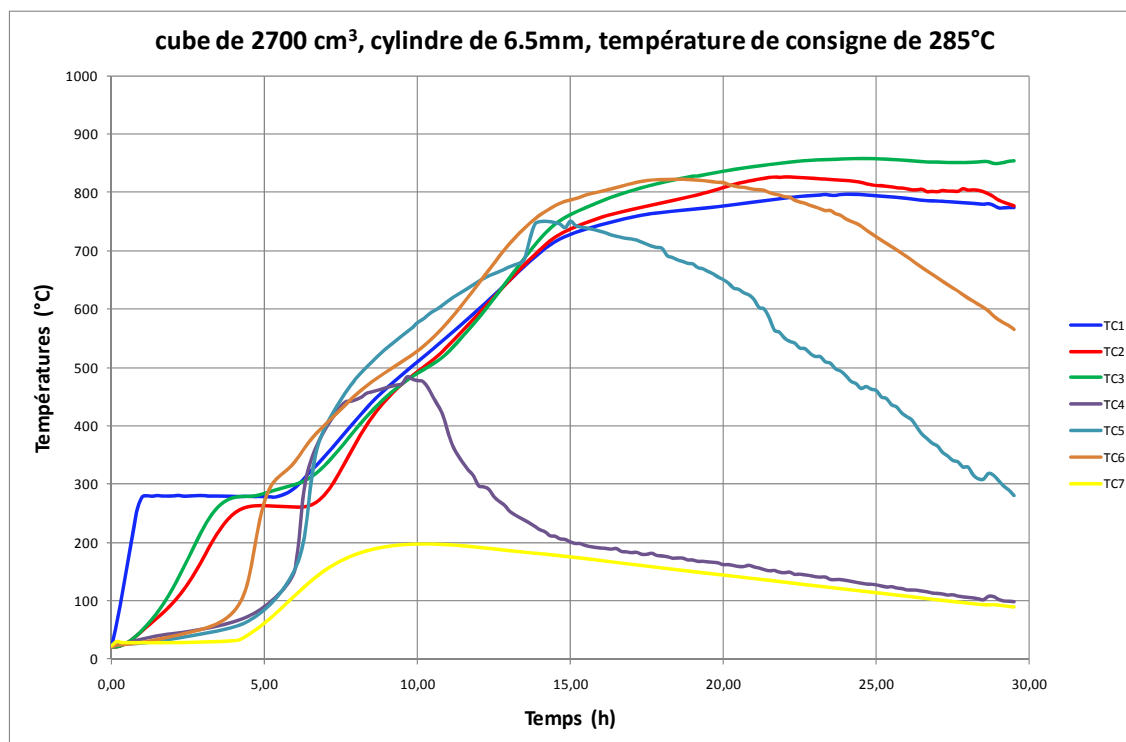
Les premiers essais sont concluants et les températures critiques déterminées sont du même ordre de grandeur pour les cylindres inertes à température constante que pour la sphère inerte à température initiale donnée. Le temps d'induction est plus court dans le cas des essais avec la sphère que dans celui des essais avec les cylindres. Ceci s'explique par le fait que le cube utilisé pour les essais avec la sphère est environ trois fois plus petit que celui utilisé pour les cartouches.

Les figures 26 et 27 présentent des exemples de résultats obtenus.



Note : les positions des thermocouples TC1 à TC6 sont représentées sur la figure 23. La température interne de l'étuve est indiquée par le thermocouple TC7.

Figure 26 : Evolution des températures dans le cube de 2700 cm<sup>3</sup>, cylindre de 6,5 mm de diamètre à 270 °C



Note : les positions des thermocouples TC1 à TC6 sont représentées sur la figure 23. La température interne de l'étuve est indiquée par le thermocouple TC7.

*Figure 27 : Evolution des températures dans le cube de 2700 cm<sup>3</sup>, cylindre de 6,5 mm de diamètre à 285 °C*

Les encadrements de la température critique d'inflammation du charbon soumis aux essais dans un cube de 2700 cm<sup>3</sup> sont les suivantes :

- point chaud cylindrique inerte de 6,5 mm de diamètre :
  - entre 270°C et 285°C (cet encadrement n'a pas pu être précisé car durant les essais, la cartouche a été endommagée),
- point chaud cylindrique inerte de 10 mm de diamètre :
  - entre 265°C et 270°C.

L'encadrement de la température d'inflammation du charbon testé, dans un cube de 1000 cm<sup>3</sup> et pour une sphère inerte à température initiale donnée est le suivant :

- entre 270°C et 280°C.

L'objectif du montage expérimental et du protocole d'essai qui ont été développés est, à terme, de mettre en évidence la relation entre la dimension de stockage en masse d'un solide pulvérulent et la température d'un point chaud disposé au centre du produit. Pour cela, d'autres conditions expérimentales ont été testées en 2011 et ont été diffusées dans un rapport technique destiné au ministère chargé de l'environnement [59]. Le protocole expérimental a été appliqué à d'autres configurations de points chauds tels qu'un mégot de cigarette, un charbon de chêne incandescent ou une bille chauffée de 10 mm de diamètre. Différents points chauds ont été soumis aux essais : charbon, luzerne, bois, cacao, écorces de riz, écorces de café. Ces résultats sont en cours de publication.

Ces différentes conditions expérimentales permettent de simuler des situations industrielles d'incident telles que la présence d'un équipement électrique alimenté ou encore d'un élément incandescent au sein d'un stockage comme un silo par exemple. Il sera ensuite possible de confronter les résultats obtenus aux modélisations théoriques disponibles.

### **3.2.4 SYNTHÈSE**

Les essais permettant d'évaluer la sensibilité à l'inflammation et la sévérité de l'explosion sont pour la plupart normalisés. Ceux-ci ne sont en général pas pris en compte dans les textes réglementaires qui traitent de la classification des dangers des produits. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des poudres et des poussières combustibles. Comme dans le cas des essais réglementaires, il est primordial de disposer de méthodes fiables, dont l'incertitude sur les résultats soit suffisamment réduite pour permettre d'adopter les mesures de prévention et de protection adaptées.

En particulier, deux inflammateurs destinés à mesurer des énergies minimales d'inflammation (EMI) ont été comparés. Cette étude met en évidence le fait que l'inflammateur MIKE 3, le plus récent, permet de mieux caractériser la sensibilité des nuages de poussières aux étincelles et donc d'optimiser les recommandations relatives à la sécurité d'un procédé.

Les différences observées entre les deux dispositifs expérimentaux sont liées notamment aux différences de conception des deux appareils au niveau de leur circuit électrique et du système de dispersion de la poussière. Le délai entre la dispersion et l'application de l'étincelle a également une influence, dans la mesure où il peut modifier la concentration moyenne en poussière et la turbulence dans la zone d'allumage au moment de l'étincelle. D'autres travaux sont toutefois nécessaires pour mieux caractériser l'énergie réellement consommée par l'inflammation des poussières et donc la nature des pertes énergétiques dans le système.

Par ailleurs, des travaux ont également été effectués sur l'aptitude à l'auto-échauffement des solides divisés.

Il s'agissait notamment de valider et de tester une méthode de corrélation entre des essais d'auto-échauffement en étuve isotherme et des essais d'inflammation de couches de poussières de différentes épaisseurs par une surface chaude. Cette méthode de corrélation s'appuie sur les théories de l'auto-échauffement et sur le nombre de Biot, qui correspond à une indication sur le mode dominant de transfert de chaleur au sein du produit et en surface.



Dans le cas des couches les plus fines, de 5 mm d'épaisseur, la meilleure corrélation est obtenue pour un nombre de Biot égal à 1, ce qui correspond à une répartition du transfert de chaleur entre conduction à l'intérieur de la couche et convection en surface, comme dans le modèle de Thomas et Bowes. Dans le cas des couches de 12,5 et 15 mm, il est plus adapté de faire tendre le nombre de Biot vers l'infini. Ceci correspond à des transferts de chaleur limités par la conduction à l'intérieur du matériau, comme dans le modèle de Frank-Kamenetskii. Il est possible d'utiliser cette méthode de corrélation pour prévoir des températures d'auto-inflammation en couche dans le cas de certains produits, en choisissant une valeur du nombre de Biot adaptée. L'incertitude associée au résultat est de l'ordre de 20 %.

D'autres travaux ont été consacrés à l'inflammation de dépôts de solides divisés par des points chauds. Ils ont consisté à développer un montage expérimental et un protocole d'essai permettant de mettre en évidence la relation entre la dimension de stockage en masse d'un solide pulvérulent et la température d'un point chaud disposé au centre du produit. Ces essais permettent de simuler des situations industrielles telles que la présence d'un équipement électrique alimenté ou encore d'un élément incandescent au sein d'un stockage comme un silo par exemple. D'autres travaux sont engagés afin de valider des modélisations théoriques conduisant à ces résultats.

### 3.3 CARACTERISATION DE LA REACTIVITE DE PRODUITS PARTICULIERS

A titre d'exemple, les paragraphes suivants présentent la caractérisation des dangers liés à l'inflammabilité ou plus généralement à la réactivité de produits particuliers ou de mélanges de produits, dont la mise en œuvre est liée au développement de combustibles innovants ou de procédés émergents, dans le champ de la combustion.

Ces études expérimentales se sont appuyées sur des essais normalisés, toutefois les modes opératoires ont été appliqués aux conditions particulières de mise en œuvre des produits testés. Ceci met en évidence l'intérêt de l'adaptation des méthodes d'essai.

#### 3.3.1 INFLAMMABILITE DES MELANGES TERNAIRES METHANE/OXYGENE/DIOXYDE DE CARBONE

##### 3.3.1.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'inflammabilité des mélanges ternaires méthane/oxygène/dioxyde de carbone a été étudiée expérimentalement, dans le cadre d'un projet destiné à mettre en évidence les contraintes technologiques et les risques associés à l'oxycombustion en amont de son développement industriel, afin de se prémunir contre les incidents et accidents qui pourraient nuire à son essor. Pour cela, il avait notamment pour objectif de définir les critères de sécurité et des règles de bonnes pratiques nécessaires au dimensionnement d'installations d'oxycombustion. Les résultats obtenus ont fait l'objet d'une communication [60]. Ils ont également été publiés dans un rapport technique diffusé au ministère chargé de l'environnement [61].

L'oxycombustion met en œuvre des mélanges  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations variables en fonction des différentes phases de fonctionnement. Pour analyser les risques liés à la mise en œuvre de procédé, une des tâches du projet visait à connaître les caractéristiques d'explosivité de ces mélanges. Certaines caractéristiques de sécurité du méthane dans l'air et dans l'oxygène disponibles dans la littérature [62] à [65]. Pour autant, certaines données nécessaires n'étaient pas connues, telles que le diagramme d'explosivité des mélanges  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ , de même que la violence d'explosion ( $P_{\text{max}}$  et Kg) des mélanges enrichis en  $\text{O}_2$ . Celles-ci ont été déterminées expérimentalement.

##### 3.3.1.2 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Le diagramme d'explosivité des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone a été déterminé à température ambiante et à 1 bar, en sphère de 20 L. De plus, l'influence de la concentration en oxygène a été recherchée.

Le mélange ternaire est constitué directement dans le récipient d'essai. La composition du mélange est calculée et mesurée au moyen de la relation entre la pression partielle et la fraction molaire des gaz. La fraction molaire de chaque composant est déterminée par la mesure de la pression partielle dans le récipient d'essai après chaque addition de gaz.

Un vide partiel à 40 mBar est d'abord effectué dans le récipient, puis le dioxyde de carbone, le méthane et l'oxygène sont successivement ajoutés, pour atteindre une pression de 1 Bar abs. Avant chaque essai, le circuit et le récipient sont purgés à l'air. L'absence de fuite est vérifiée lors de l'établissement du vide partiel.

Le récipient d'essai utilisé est une sphère de 20 L en acier (cf. fig. 28).



Figure 28 : Sphère de 20 L (photo INERIS)

La source d'inflammation utilisée est un filament fusible en alumel, de diamètre 0,1 mm. L'énergie est délivrée par un transformateur d'isolement de puissance nominale égale à 1,5 kW et muni d'un dispositif de coupure qui limite la durée de l'alimentation électrique à une fraction de demi-alternance. Le mode opératoire mis en œuvre s'appuie sur celui décrit dans la norme NF EN 1839 [24].

Les équipements de mesure utilisés comprennent un capteur de pression statique piézorésistif connecté à la sphère en partie supérieure et deux capteurs de pression dynamique piézoélectriques dont la membrane affleure la paroi interne de la sphère, sur le côté.

### 3.3.1.3 RESULTATS

Le domaine d'explosivité obtenu est représenté sur le diagramme ternaire de la figure 29.

Sur ce diagramme, chaque côté du triangle comporte l'échelle des proportions d'un des composants. Le sommet qui correspond à 100% de cette échelle représente un mélange réduit à ce composant pur. Les mélanges réduits à deux composants sont représentés sur les côtés du triangle. Pour connaître la proportion d'un composant dans un mélange représenté par un point quelconque de la surface du triangle, il faut mener de ce point la parallèle au côté opposé au sommet représentant 100% du composant et lire la proportion en % à l'intersection de cette parallèle avec le côté constituant l'échelle du composant. Les points rouges et oranges représentent les compositions pour lesquelles une explosion a été observée, alors que les points blancs représentent les compositions pour lesquelles aucune explosion n'a eu lieu. La droite des mélanges stœchiométriques en  $O_2$  et  $CH_4$  est également indiquée. De proche en proche, la zone de couleur jaune a été déterminée. Celle-ci représente les compositions des mélanges  $CO_2/CH_4/O_2$  inflammables. Il s'agit du domaine d'explosivité du mélange.

Note : les croix rouges représentent les points sur lesquels l'étude de la violence d'explosion des mélanges enrichis en oxygène a porté.

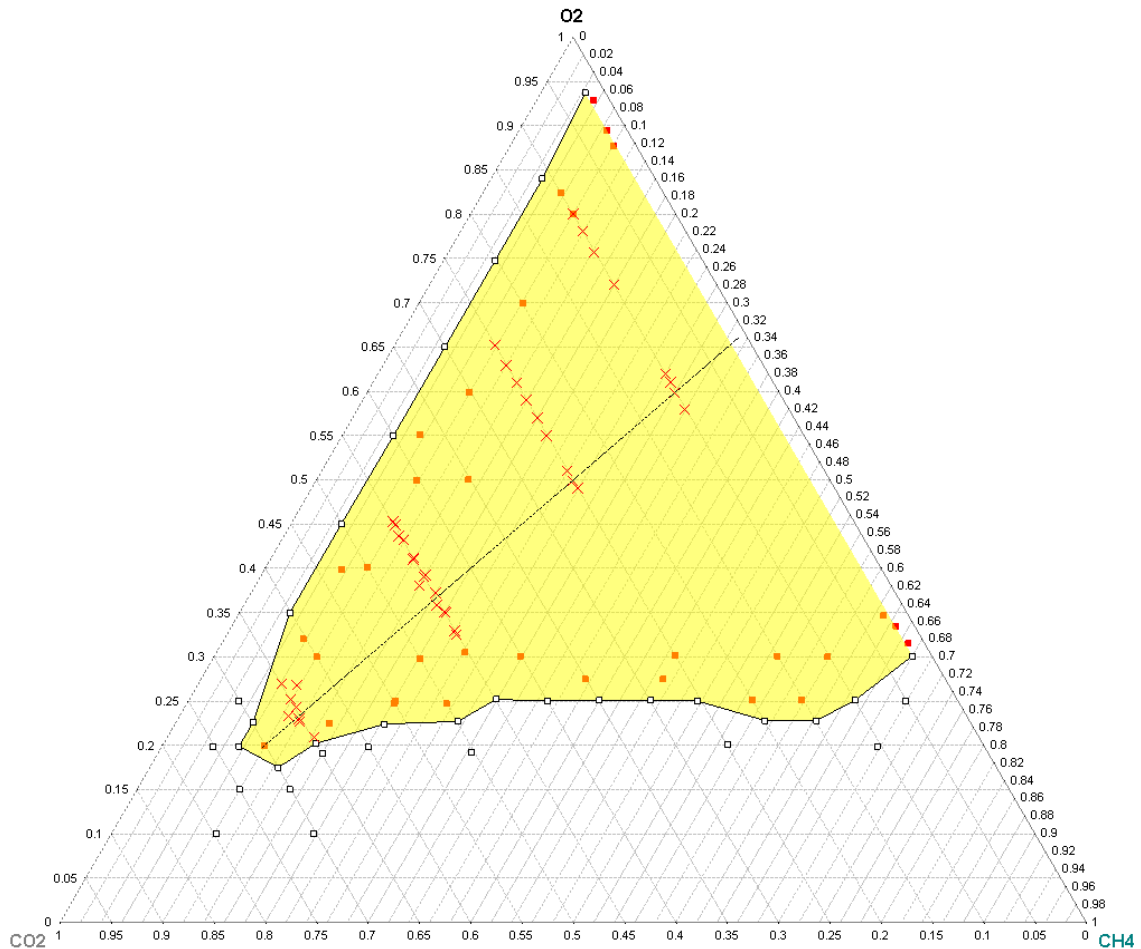


Figure 29 : Domaine d'explosivité des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone

La détermination du domaine d'explosivité du mélange binaire  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  n'a pas été effectuée, dans la mesure où le vide obtenu est partiel et qu'une quantité minimale de  $\text{N}_2$  est donc toujours présente dans la sphère. On peut toutefois estimer par extrapolation une LIE et une LSE du méthane dans l'oxygène à 5 % et 68 % respectivement.

Sur ce diagramme, on observe également que lorsque la concentration en  $\text{CO}_2$  augmente, le domaine d'explosivité diminue. Le mélange n'est plus inflammable à partir de 75 % de  $\text{CO}_2$ .

L'influence de la concentration en  $\text{O}_2$  sur la violence d'explosion a été mise en évidence.

Les figures 30 et 31 ci-dessous représentent l'évolution de la surpression et de la vitesse de montée en pression en fonction de la richesse du mélange, pour les différentes concentrations en gaz inerte testées.

Ces courbes mettent en évidence l'influence significative de la concentration en oxygène sur la violence d'explosion. La pression d'explosion et la vitesse de montée en pression sont maximales au voisinage de la stoechiométrie. Une concentration élevée en dioxyde de carbone réduit significativement la violence d'explosion.

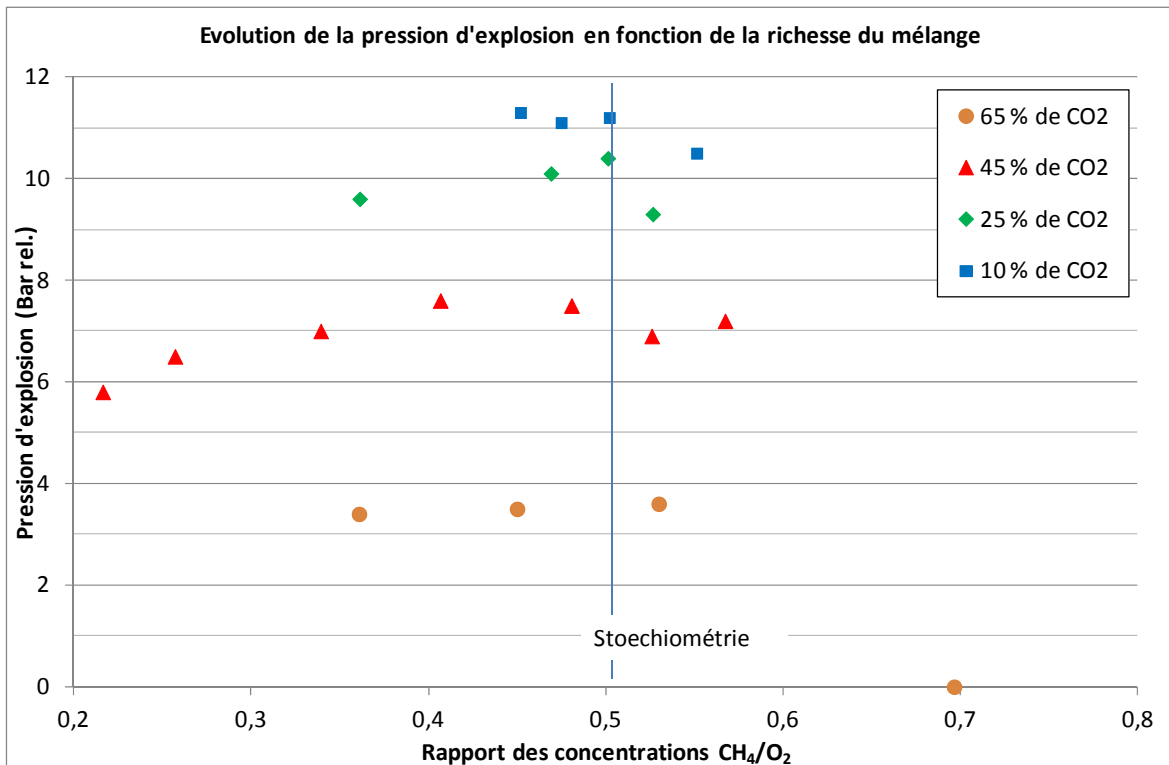


Figure 30 : Pression d'explosion des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone enrichis en oxygène, en fonction de leur composition

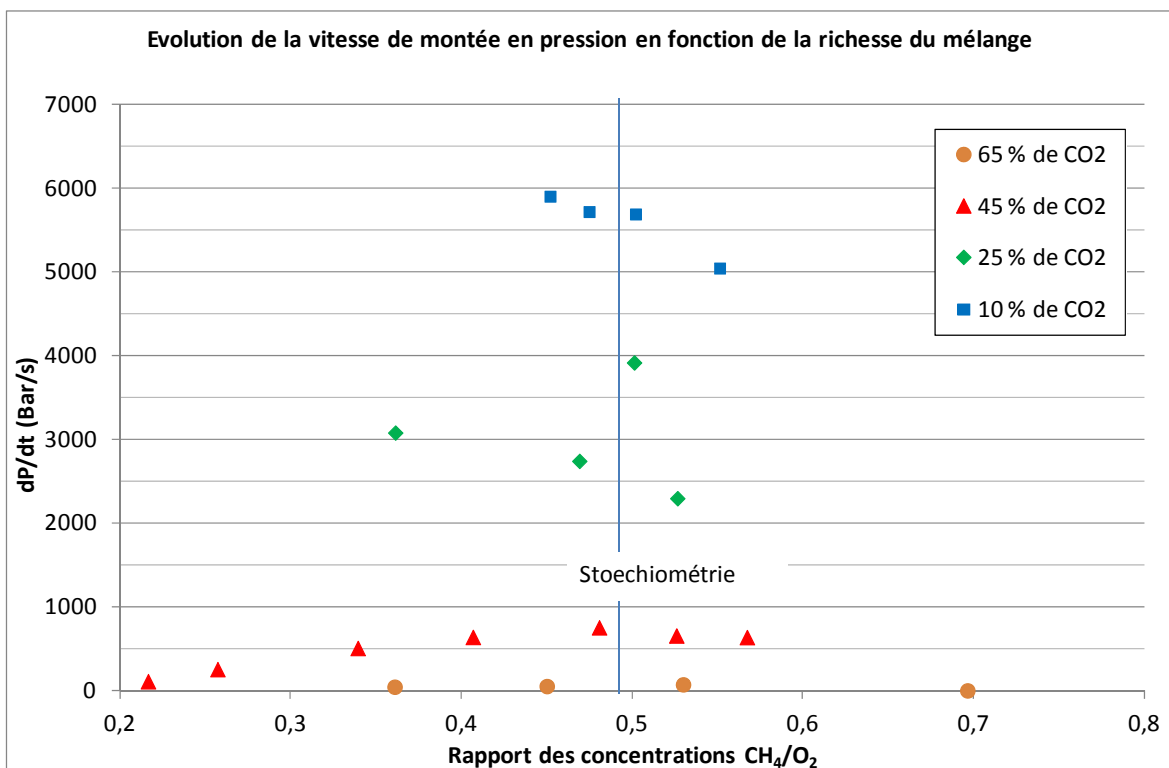


Figure 31 : Vitesse de montée en pression d'explosion des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone enrichis en oxygène, en fonction de leur composition

### **3.3.2 FORMATION D'ATEX DANS DES RESERVOIRS CONTENANT DES CARBURANTS ALTERNATIFS**

#### **3.3.2.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS**

L'inflammabilité de l'atmosphère de réservoirs contenant des carburants liquides a été évaluée, dans le cadre d'un projet de recherche qui visait à étudier les aspects relatifs à la sécurité de l'utilisation de carburants alternatifs pour l'aviation civile. Ces travaux ont porté sur différents types de carburants, présélectionnés en amont dans le cadre du même projet. Il s'agit de CTL (Fisher-Tropch Coal to Liquid), GTL (Fisher-Tropch Gas to Liquid), mélange GTL/coupes naphthéniques (50 %) et de mélange GTL/hexanol (20 %).

L'une des tâches a consisté notamment à déterminer les températures limites d'inflammabilité des carburants dans les conditions de pression associées au niveau du sol ainsi qu'à différentes altitudes. Les résultats obtenus ont été publiés dans l'un des rapports issus de ces travaux [66]. Les différents carburants testés nous ont été fournis par les différents partenaires de ce projet de recherche.

#### **3.3.2.2 DEMARCHE EXPERIMENTALE**

Les températures limites inférieure et supérieure d'inflammabilité ont été déterminées dans des conditions d'équilibre et laminaires (ni turbulence, ni vibrations), selon un mode opératoire adapté, par rapport à celui décrit dans la norme NF EN 15794 [31].

Les essais ont été effectués dans une bombe cylindrique en acier résistant à la surpression d'explosion, de volume égal à 1 L. Ce récipient est disposé dans une chambre climatique à température régulée entre -30 et 200°C.

La source d'inflammation utilisée est un filament fusible en alumel, de diamètre 0.1 mm. Les équipements de mesure utilisés comprennent un capteur de pression statique piézorésistif et deux capteurs de pression dynamique piézoélectriques. La température dans le récipient d'essai est mesurée en continu au moyen d'un thermocouple de type K placé au centre de l'enceinte.

##### **3.3.2.2.1 ESSAIS A PRESSION ATMOSPHERIQUE**

Un vide partiel est créé dans le récipient d'essai et l'absence de fuite d'air est vérifiée. Le liquide est injecté dans le récipient jusqu'à un taux de remplissage de 20 % et l'agitateur magnétique est activé jusqu'à ce que l'équilibre liquide/vapeur soit atteint. De l'air est ensuite introduit dans le récipient jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Après activation de la source d'inflammation, la surpression d'explosion et la vitesse maximale de montée en pression sont enregistrées. Le critère d'explosion est une valeur de surpression supérieure ou égale à 0,5 bar. Les essais sont répétés jusqu'à ce que des limites inférieures et supérieures d'inflammabilité soient obtenues.

La température inférieure d'inflammabilité est la plus haute température pour laquelle aucune inflammation n'est observée et la température limite supérieure d'explosivité est la plus basse température pour laquelle aucune inflammation ne se produit. Ces deux valeurs sont confirmées par quatre essais supplémentaires. L'incertitude de mesure de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2.2 ESSAIS A PRESSION INFÉRIEURE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Les températures limites d'inflammabilité ont été mesurées en maintenant une pression inférieure à la pression atmosphérique dans le récipient d'essai. Le récipient d'essai et le système de régulation la température du four utilisé pour ces essais sont identiques à ceux utilisés lors des essais à la pression atmosphérique.

Le liquide est introduit dans le récipient d'essai jusqu'à un taux de remplissage de 10%. Le récipient d'essai rempli est mis en place dans le four réglé à la température d'essai et l'agitateur magnétique est activé. Une fois la température d'essai est atteinte dans le récipient, les capteurs de pression sont calibrés sur la pression atmosphérique. Un vide partiel est ensuite créé dans le récipient d'essai, jusqu'à ce que la pression interne atteigne la pression d'essai. La température et la pression dans la cuve sont enregistrées. Après que l'équilibre liquide/vapeur soit atteint, l'agitateur magnétique est désactivé et la source d'inflammation est activée.

La surpression d'explosion et de la vitesse maximale de montée de pression sont mesurés. Le critère d'explosion est basé sur une valeur de surpression supérieure ou égale à la pression due à la source d'inflammation seule, plus  $(5 \pm 0,1)\%$  de la pression initiale. Ce critère est basé sur les prescriptions de la norme NF EN 1839 [23].

La température inférieure d'inflammabilité est la plus haute température pour laquelle aucune inflammation n'est observée et la température limite supérieure d'explosivité est la plus basse température pour laquelle aucune inflammation ne se produit. Ces deux valeurs sont confirmées par deux essais supplémentaires. L'incertitude de mesure de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 3.3.2.3 RESULTATS

Les résultats obtenus sont exposés sur la figure 32 ci-dessous, qui comporte également les données disponibles sur le Jet A, issus d'un rapport de l'US-FAA (United States Federal Aviation Administration) [67]. Les premiers résultats obtenus à pression atmosphérique ont été présentés de façon détaillée dans une communication consacrée aux risques d'incendie et d'explosion associés aux carburants alternatifs pour le transport aérien civil [68].

Note : Les essais à la pression atmosphérique ont été réalisés à un taux de remplissage de 20 %, tandis que les essais simulant des altitudes variées ont été réalisés à un taux de remplissage de 10 %, en raison de la quantité réduite de produits disponibles.

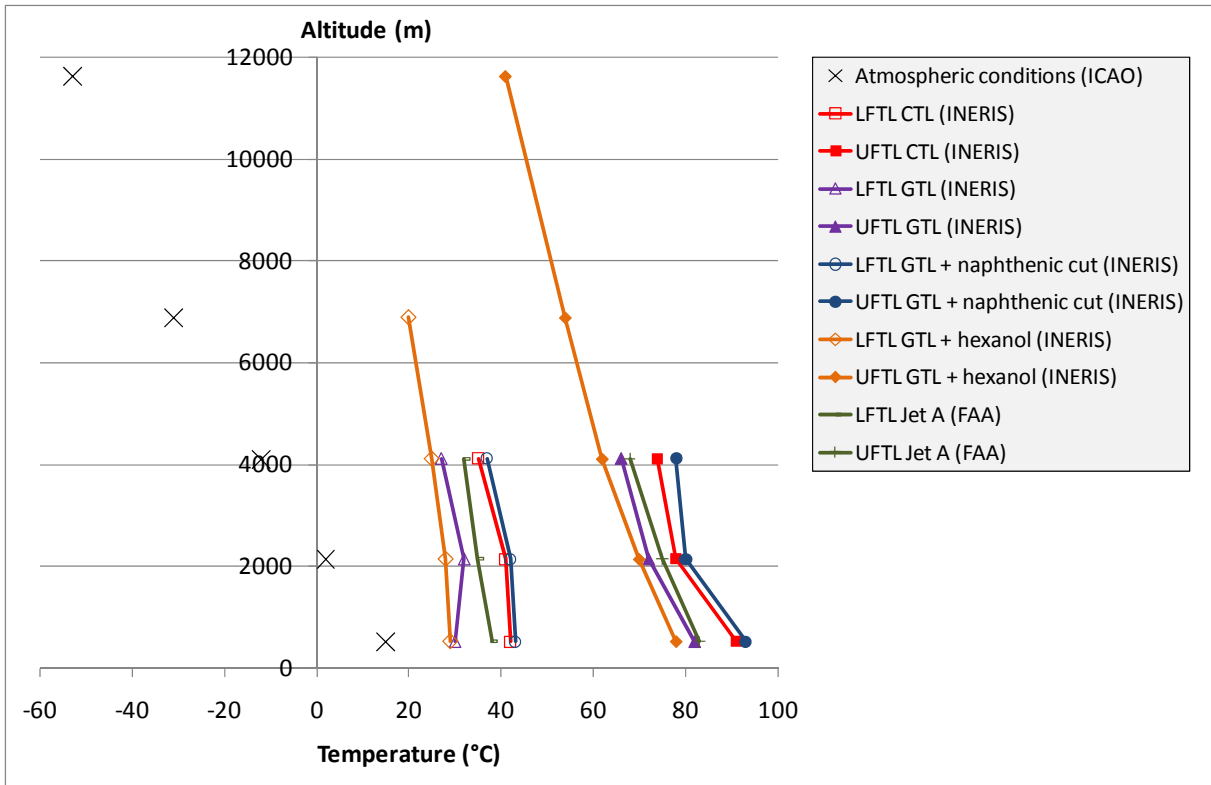


Figure 32 : Comparaison des températures limites d'inflammabilité des carburants alternatifs testés et de celles du Jet A, en fonction de l'altitude correspondant à la pression d'essai

Les carburants alternatifs testés présentent des domaines d'inflammabilité différente. Le CTL et le mélange GTL/coupes naphthéniques sont très proches et leurs zones d'inflammabilité sont décalées vers les températures plus élevées. L'écart de ce domaine d'inflammabilité avec celui du Jet A varie de 5 à 10°C.

Au contraire, dans les cas du GTL et du mélange GTL/hexanol, dont le comportement est similaire, les zones d'inflammabilité sont décalées vers les plus basses températures, et la distance avec le domaine d'inflammabilité du Jet A varie également entre 5 et 10°C.

Les conditions atmosphériques (température et pression) en fonction de l'altitude ne sont pas incluses dans les domaines d'inflammabilité mis en évidence. Aussi, si un réservoir d'avion est dans des conditions d'équilibre liquide/vapeur et si la température à l'intérieur du réservoir est égale à celle de l'air, l'atmosphère interne du réservoir n'est pas inflammable.

Cependant, les variations de température à l'intérieur du réservoir sont nécessairement entravées par une certaine inertie thermique et on peut supposer que la température réelle dans le réservoir est supérieure à celle définie par les conditions atmosphériques à la même altitude. En outre, des changements dans la composition de la phase vapeur dans le réservoir pendant le vol peuvent modifier l'étendue de la zone d'inflammabilité d'un combustible. Par conséquent, il est possible de craindre la formation d'une ATEX à l'intérieur du réservoir de carburant dans des conditions météorologiques particulières (températures élevées), en particulier à basse altitude. Ceci concerne en particulier le GTL et le mélange GTL/hexanol.

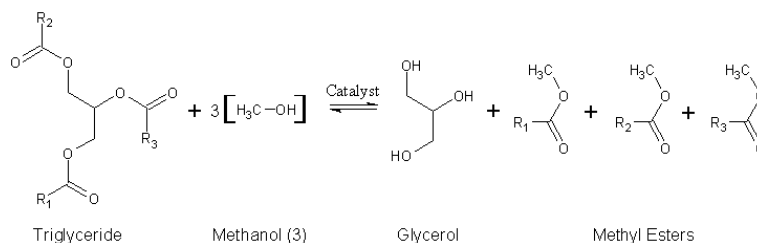


### 3.3.3 REACTIVITE DES METHOXYDES DE SODIUM OU DE POTASSIUM MIS EN ŒUVRE COMME CATALYSEURS POUR LA PRODUCTION DE BIODIESEL

#### 3.3.3.1 CONTEXTE ET OBJECTIFS

L'essor de la production de biodiesel de première génération a favorisé le développement commercial des méthoxydes de sodium ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) et de potassium ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ). Ces produits chimiques sont d'un intérêt majeur en tant que catalyseurs, comme c'est également le cas de la potasse ou le l'hydroxyde de sodium, pour la trans-estérification des triglycérides en acides gras méthyliques ou esters éthyliques (FAME, EEAG). En effet, la voie chimique plus commune pour la production de biodiesel nécessite la catalyse basique du mécanisme de réaction ci-dessus, qui est apparait de façon simplifiée sur la figure 33.

L'utilisation de la soude ( $\text{NaOH}$ ) ou de la potasse ( $\text{KOH}$ ) a été préférée à une certaine époque en raison de leur faible coût, mais l'introduction des méthoxydes permet des améliorations significatives en termes de réduction de post-traitement à la fois du biodiesel brut et des eaux usées [69].



*Figure 33 : Réaction de trans-estérification mise en œuvre pour la production de biodiesel*

Quelques incidents impliquant ces substances ont été reportés. Cependant ceux-ci n'ont pas été répertoriés dans des bases de données officielles. En outre, il a été constaté que très peu d'informations étaient disponibles dans la littérature concernant les propriétés de décomposition thermique de ces deux méthoxydes. Quelques publications mettent en évidence une température d'emballement de réaction de décomposition relativement basse [70] et [71] pour le méthoxyde de sodium. Dans le contexte de la production de biodiesel, une référence récente [72] évoque des risques liés à la corrosivité, à la réaction à l'eau et à la toxicité de ces produits. Par ailleurs, l'examen des fiches de données de sécurité indique qu'aucun consensus n'existe actuellement sur les propriétés dangereuses de ces produits.

Aussi, les incertitudes relatives aux propriétés réactives des méthoxydes de sodium et de potassium ont conduit à engager des travaux expérimentaux avec pour objectif l'acquisition de données complémentaires.

### 3.3.3.2 DEMARCHE EXPERIMENTALE

Les échantillons de méthoxydes de sodium et de potassium pulvérulents (granulométrie médiane voisine de 100 $\mu$ m) ou liquides (à respectivement 30 % et 25 % en solution dans du méthanol) ont été approvisionnés auprès d'un fournisseur sur le marché. Les produits ont été testés tels quels ou après exposition plus ou moins longue à l'air humique.

La stabilité thermique dans différentes conditions expérimentales (humidité, confinement, quantité d'oxygène disponible, exposition préalable de l'échantillon à l'air ambiant) a été testée en DSC (differential scanning calorimetry) et ARC (accelerating rate calorimetry), alors que l'aptitude à l'auto-échauffement a été évaluée au moyen d'essais d'ATD-ATG. Ce dispositif expérimental est décrit précisément dans le rapport [49].

Ces produits ont également été soumis à des essais de violence d'explosion en sphère de 20 L, suivant le protocole des normes NF EN 14034-1 [41] et 14034-2 [42], ainsi qu'à des essais d'incendie au moyen d'un FPA (Fire Propagation Apparatus), suivant la norme ASTM E2058 [73].

### 3.3.3.3 RESULTATS

Les résultats sont détaillés dans les actes associés au deux communications orales qui ont suivi ces travaux [74] et [75] en 2010.

Les essais en DSC (cf. Fig. 34 à 36) montrent qu'une réaction exothermique violente de près de 100°C se produit dans les creusets de 45  $\mu$ L. Le méthoxyde de sodium semble plus réactif que le méthoxyde de potassium. La réaction débute à température ambiante dès lors que le matériau est exposé à l'air humide.

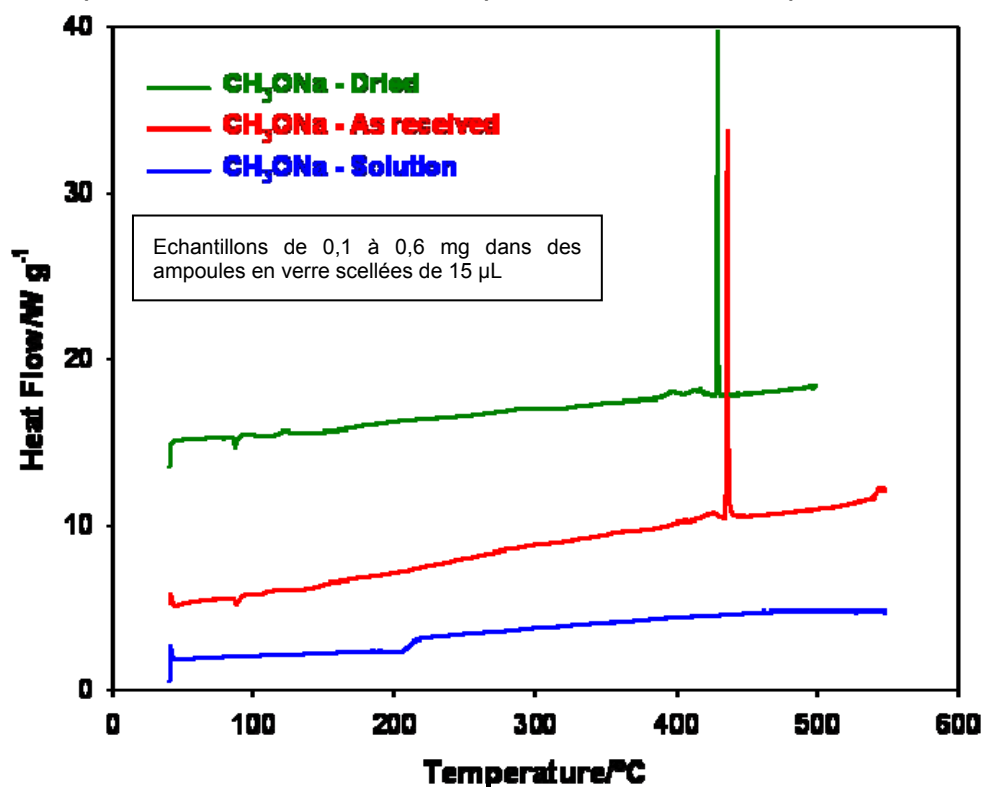


Figure 34 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de sodium dans des micro-ampoules en verre

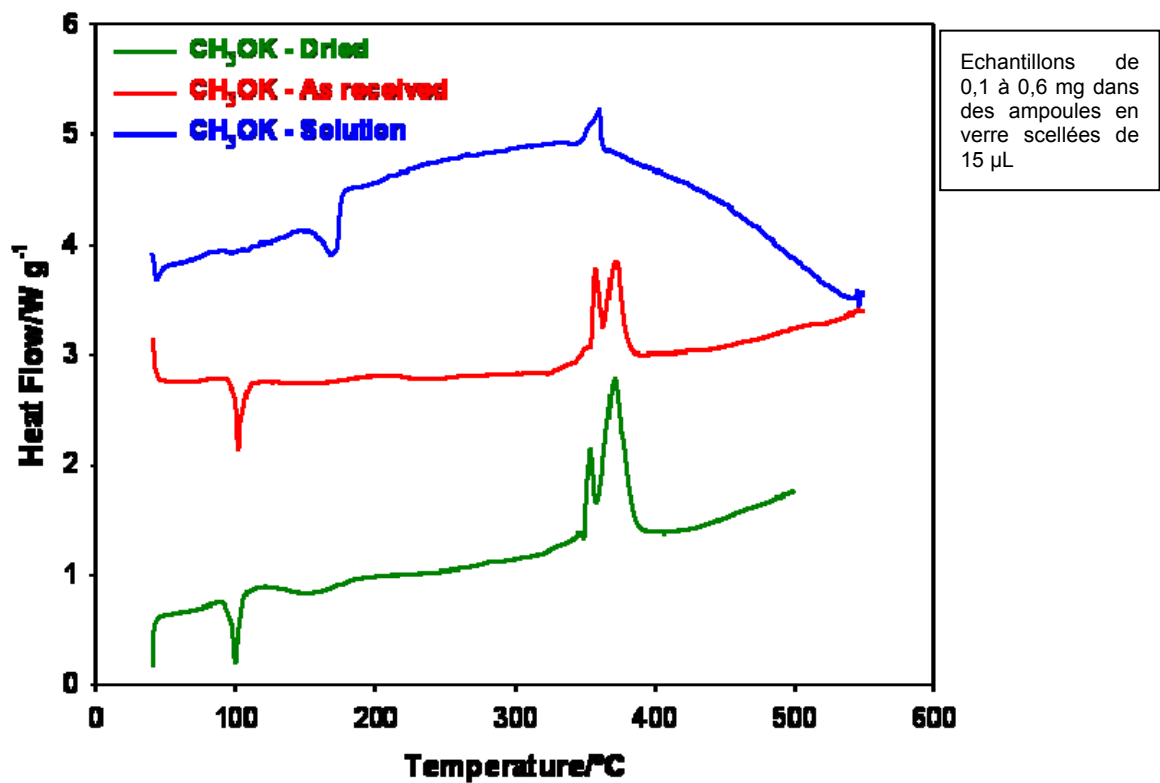


Figure 35 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de potassium dans des micro-ampoules en verre

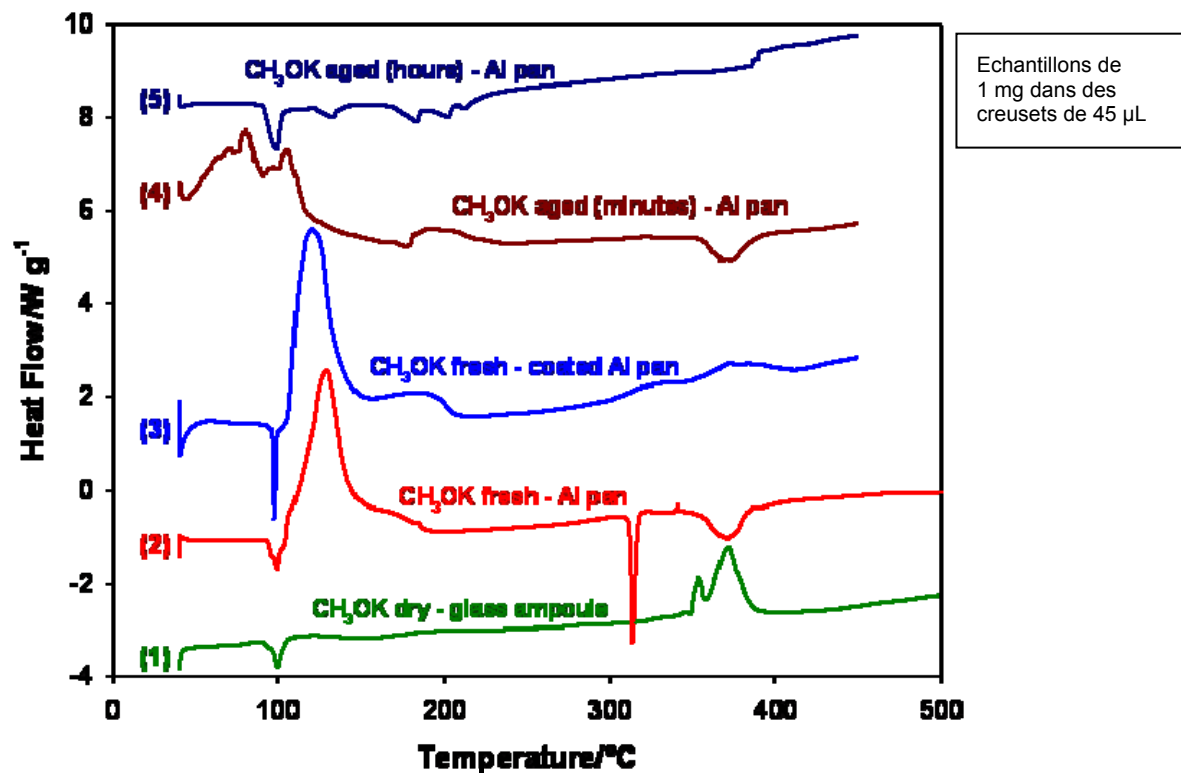


Figure 36 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de potassium dans différentes conditions

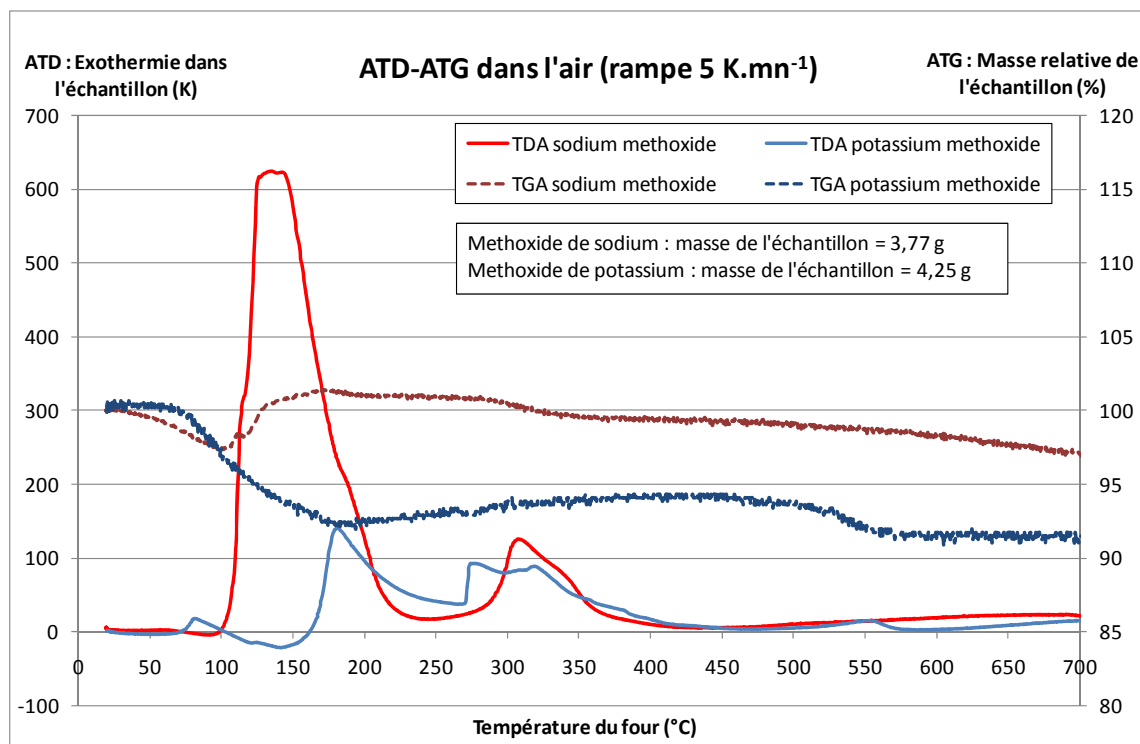
Les essais en ARC (c.f. tableau 16) mettent en évidence une très faible perte de masse. La réactivité des produits séchés est similaire à celle observée en DSC dans les micro-ampoules en verre. Aucun phénomène exothermique n'est observé à basse température. Les essais ont montré que les échantillons secs se sont décomposés à 339 °C pour le méthoxyde de potassium et à partir de 334 °C pour le méthoxyde de sodium. En présence d'humidité, une faible activité exothermique a été détectée à basse température pour les deux échantillons.

Echantillon	Température d'emballlement (°C)	R <sub>max</sub> (°C min <sup>-1</sup> )	Δm (%)	masse (g)
CH <sub>3</sub> ONa séché*	334, 345	0,08	-2.4	1,0
CH <sub>3</sub> ONa + H <sub>2</sub> O	111, 228, 233, 239, 250, 373	0,09	-17	1,0
CH <sub>3</sub> OK séché*	339	0,15	-14	1,0
CH <sub>3</sub> OK+ H <sub>2</sub> O	101, 300, 310, 327, 363	0,09	-12	1,0

\* Ces échantillons ont été séchés à 80 °C pendant 12 h avant les essais

*Tableau 16 : Résultats des essais en ARC sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium*

Les résultats des essais d'ATD-ATG apparaissent sur la figure 37. Ils confirment le fait que le méthoxyde de sodium paraît plus réactif que le méthoxyde de potassium et permet d'observer une réaction d'auto-échauffement à basse température. La perte de masse est du même ordre que celle observée durant les essais en ARC.



*Figure 37 : Résultats des essais d'ATD-ATG sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium*

Les résultats des essais de violence d'explosion sont reportés dans le tableau 17. Ils mettent en évidence un risque d'explosion d'ATEX lorsque les produits sont mis en suspension dans l'air. Le niveau de risque, pour granulométrie comparable, est légèrement plus sévère pour la poudre de méthoxyde de sodium. Ce risque particulier doit être pris en compte notamment si ce catalyseur est introduit dans un réacteur contenant des vapeurs de méthanol.

Produit	$P_{\max}$	$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$	$K_{st}$	Classe d'explosivité
Méthoxyde de potassium	7,1 bar	490 bar/s	133 bar.m/s	St1 (1 à 200 bar.m/s)
Méthoxyde de sodium	7,6 bar	746 bar/s	215 bar.m/s	St2 (201 à 300 bar.m/s)

*Tableau 17 : Résultats des essais de violence d'explosion sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium*

Les essais de combustion ont mis en évidence, dans le cas des méthoxydes de sodium et de potassium sous forme de poudre, une incandescence limitée en surface de l'échantillon, suivie de l'extinction apparente de la réaction. L'observation des résidus montre la formation d'une croûte solide étanche à l'air en surface. Lorsque celle-ci est craquelée manuellement, des points rouges apparaissent du fait du contact avec l'air. Les essais effectués sur les produits dilués dans le méthanol témoignent d'un comportement et d'un dégagement de chaleur comparables à ceux de l'alcool pur.

Les risques d'incendie et d'explosion liés à l'utilisation de ces produits chimiques dans le contexte de la production du biodiesel sont réels et méritent plus d'attention que les problématiques de sécurité de l'utilisation des catalyseurs plus classiques tels que la soude et la potasse, dominées par les questions de corrosivité. Il ressort de ces essais que les conditions ambiantes peuvent affecter considérablement la stabilité thermique des catalyseurs de qualité commerciale testés. En outre, la façon dont ces produits chimiques sont manipulés et mis en place dans les réacteurs peuvent avoir une influence très importante sur la sécurité globale des procédés associés.

Les résultats obtenus sur les méthoxydes de sodium et de potassium testés montrent que la compréhension de leur stabilité thermique et leur réactivité nécessite une investigation plus détaillée. Des essais complémentaires ont été conduits en 2011 afin de mieux définir les effets des conditions spécifiques sur la décomposition, en particulier, l'effet de différentes atmosphères, ainsi qu'une évaluation quantitative de l'effet de l'humidité. Les résultats obtenus sont en cours de publication.

### 3.3.4 SYNTHÈSE

Les trois cas d'étude de la réactivité de produits particuliers rapportés dans le présent mémoire concernent chacun une application industrielle particulière. Il s'agit de l'inflammabilité des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone dans le cadre du procédé d'oxycombustion, de la formation d'ATEX dans des réservoirs contenant des carburants alternatifs à des altitudes représentatives de vols moyens ou longs courriers et enfin de la réactivité des méthoxides de sodium et de potassium utilisés comme catalyseurs pour la production de biodiesel.

Ces caractérisations sont indispensables à la pertinence de la nécessaire évaluation des risques d'incendie et/ou d'explosion générés par ces nouveaux procédés.

De nombreux autres procédés novateurs sont aujourd'hui concernés par ce type d'évaluation des dangers associés à la réactivité des produits. On peut citer en particulier la fabrication ou l'utilisation de nanoparticules oxydables, de même que les procédés qui mettent en œuvre des mélanges hybrides poussières combustibles/gaz ou vapeurs, des mélanges de poussières combustibles de caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité différentes ou encore de poussières combustibles avec des solides inertes.

## **4. EVALUATION ET GESTION DES RISQUES D'EXPLOSION D'ATEX DANS LES PROCÉDES INDUSTRIELS**

L'évaluation des risques d'explosion d'ATEX dans les procédés industriels doit s'appuyer en premier lieu sur les dangers des produits, qui doivent être identifiés et quantifiés de façon suffisamment fiable et précise. Le chapitre précédent s'est attaché à mettre en évidence les difficultés et les enjeux de cette caractérisation. En second lieu, il est nécessaire de tenir compte des conditions de fonctionnement des procédés. Cette évaluation des risques doit inclure les informations issues du retour d'expérience disponible et répondre aux exigences réglementaires applicables. Elle peut s'appuyer sur les différentes normes ou guides disponibles.

Ce chapitre a pour objet de situer la réglementation relative aux ATEX dans le contexte des réglementations européenne et française en vigueur, ainsi que de lister et de décrire les exigences applicables. Il fait ensuite état du retour d'expérience disponible sur les explosions d'ATEX poussières dans les lieux de travail.

Enfin, une méthode d'analyse des risques d'explosion d'ATEX est présentée de façon détaillée. Celle-ci permet d'appliquer la réglementation associée de façon juste et réaliste. Un exemple plus général d'analyse des risques d'incendies et d'explosion dans un procédé industriel particulier est ensuite présenté.

### **4.1 CONTEXTE LEGISLATIF, REGLEMENTAIRE ET NORMATIF**

Un inventaire des textes législatifs et réglementaires applicables aux niveaux communautaire et national avait été effectué dans le cadre d'un article dans une revue spécialisée dans la manutention des poudres et des poussières [1]. Les évolutions réglementaires dans ce domaine ont nécessité un important travail de communication orale ou écrite [76] et [77] auprès des industriels, afin de favoriser la connaissance de ces exigences. L'expérience montre que ces actions de communication sont toujours utiles aujourd'hui et ont été renouvelées plus récemment [78] et [79]. Le contenu de ces textes est détaillé dans les paragraphes ci-dessous, consacrés en premier lieu au niveau communautaire et en second lieu au niveau national.

L'expérience relative à l'application de ces textes en milieu industriel met en évidence certaines des difficultés d'application, liées notamment à la coexistence de textes différents d'une part, et au principe de réglementation par objectif, sans prescriptions techniques précises d'autre part. Ces difficultés sont discutées ci-dessous.

Enfin, l'inventaire des normes ou guides disponible est également dressé.

#### **4.1.1 LEGISLATION EUROPEENNE**

Les explosions d'atmosphères explosives sont concernées par plusieurs directives européennes, décrites ci-dessous.

##### **4.1.1.1 GENERALITES CONCERNANT LES DIRECTIVES EUROPEENNES**

Une directive européenne est un acte unilatéral créateur de droit émanant des organes de la Communauté. Elle lie tout Etat membre destinataire quant aux résultats à atteindre, tout en laissant aux instances nationales la compétence quant à la forme et aux moyens.

La directive est incorporée dans l'ordre interne des Etats Membres dès sa publication au Journal Officiel des Communautés Européennes (JOCE), mais ne produit son plein effet que par l'intermédiaire de la mesure nationale de transposition. Cette opération consiste pour l'Etat destinataire à adopter les textes indispensables à la réalisation des objectifs de la directive, soit à abroger ou modifier les dispositions nationales incompatibles avec les objectifs communautaires.

Une directive se distingue du règlement communautaire qui est obligatoire dans tous ses éléments et s'applique automatiquement sans nécessiter de transposition.

##### **4.1.1.1.1 DIRECTIVES D'HARMONISATION TECHNIQUE ET DE NORMALISATION**

Un des objectifs de l'Union Européenne, qui se fonde sur l'article 95 du Traité CE (ancien 100A du Traité de Rome, instituant la CEE), est d'assurer la libre circulation des biens et des équipements entre les différents Etats membres en éliminant toutes entraves techniques aux échanges.

Une nouvelle stratégie a été fixée par une résolution du Conseil en 1985, concernant une nouvelle approche en matière d'harmonisation technique et de normalisation, laquelle repose sur les principes suivants :

- l'harmonisation législative est limitée à l'adoption des exigences essentielles auxquelles doivent correspondre les produits mis sur le marché communautaire, s'ils doivent bénéficier de la libre circulation dans la Communauté,
- les spécifications techniques des produits correspondant aux exigences essentielles fixées par les directives sont énoncées dans des normes harmonisées, dont les numéros de référence sont publiés au JOCE et transposées dans les normes nationales,
- l'application des normes harmonisées ou d'autres normes est laissée au choix du fabricant, qui garde la possibilité d'appliquer d'autres spécifications techniques pour satisfaire aux exigences,
- les produits fabriqués conformément aux normes harmonisées bénéficient d'une présomption de conformité aux exigences essentielles correspondantes.

Les directives en résultant sont nommées directives « nouvelle approche », ou encore directives « économiques ». Elles sont adoptées selon une procédure de codécision, et publiées au JOCE.



Le champ d'application d'une directive « nouvelle approche » couvre habituellement les risques liés à un produit ou un phénomène. En conséquence, un produit peut être couvert par plusieurs directives. Les directives « nouvelle approche » sont généralement conçues pour couvrir tous les dangers liés à l'intérêt public que la directive entend protéger.

Avant de mettre un produit sur le marché de la Communauté, le fabricant doit le soumettre à une procédure d'évaluation de la conformité prévue dans la directive applicable, en vue d'y apposer le marquage « CE ». Par ailleurs, il doit remettre une notice d'instructions à l'utilisateur.

L'évaluation de la conformité par des tiers est effectuée par des organismes notifiés, désignés par les Etats Membres parmi les organismes qui remplissent les conditions fixées dans la directive et établis sur leur territoire.

Les normes européennes harmonisées sont destinées aux fabricants, pour leur permettre de concevoir et de construire leur production. Ces normes doivent être conformes aux exigences essentielles, et définir des prescriptions techniques permettant de les respecter.

Elles sont élaborées par des organes compétents en matière de normalisation. Outre la garantie au point de vue technique qu'elles confèrent aux produits normalisés, elles donnent une sécurité juridique : un produit conforme aux normes est présumé conforme aux exigences essentielles et donc à la réglementation.

#### 4.1.1.1.2 LES DIRECTIVES SOCIALES

Un autre objectif de l'Union Européenne est de promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs.

Pour ce faire, des directives dites « sociales » sont prises, sur le fondement de l'article 138 du traité CE (ancien article 118A du Traité de Rome). Leur contenu doit porter sur des prescriptions minimales applicables progressivement en tenant compte des conditions et des réglementations techniques existant dans chaque Etat membre. Dans ce cadre, l'Etat transpose toute la directive et peut aller au-delà. Les Etats n'ont pas le droit d'abaisser le niveau de protection déjà atteint dans leur droit avant l'adoption de la directive.

#### 4.1.1.1.3 COMPARAISON ENTRE DIRECTIVES « ECONOMIQUES » ET DIRECTIVES « SOCIALES »

Le tableau 18 suivant compare les directives « économiques » et les directives « sociales ».

	<b>Nouvelle approche en matière d'harmonisation technique et de normalisation</b>	<b>Promotion de la santé et de la sécurité des travailleurs</b>
<b>Article de base du Traité CE</b>	Article 95 (ancien article 100A du traité de Rome)	Article 138 (ancien article 118A du traité de Rome)
<b>Direction générale de l'UE concernée</b>	DG III Marché intérieur et affaires industrielles	DG V Emploi, relations industrielles et affaires sociales
<b>Objectifs</b>	Conception et fabrication de produits sûrs Suppression des entraves techniques aux échanges	Amélioration progressive de la santé et de la sécurité au travail par l'harmonisation des législations
<b>Bénéficiaires</b>	Personnes, animaux et biens	Travailleurs
<b>Activités couvertes</b>	Conception, fabrication, mise sur le marché et mise en service de produits et équipements à usage professionnel et non professionnel	Utilisation de produits et d'équipements au travail
<b>Modes d'expression</b>	Exigences essentielles établies par des directives et spécifications techniques exprimées sous la forme de normes harmonisées Les Etats Membres ne peuvent ni adopter ni conserver des mesures nationales en contradiction avec les mesures européennes	Exigences minimales établies par des directives Chaque Etat est libre de fixer des exigences plus strictes, à condition qu'elles soient compatibles avec le Traité CE

*Tableau 18 : Comparaison entre les directives européennes « économiques » et « sociales »*

#### 4.1.1.2 DIRECTIVE « MACHINE » (2006/42/CE)

Elle a pour objectif, par l'harmonisation des dispositions nationales, de permettre la libre circulation des machines au sein de l'Union Européenne tout en garantissant un niveau de sécurité élevé pour leurs utilisateurs. Il s'agit d'une directive « nouvelle approche », fondée sur l'article 95 du Traité CE.

La directive « machine » [80] fournit des exigences essentielles de sécurité et de santé communes à toutes les machines en terme de sécurité générale des produits ainsi que d'autres exigences, plus spécifiques à des groupes de machines présentant des risques particuliers.

Elle prévoit, en plus de la prévention des risques traditionnels associés aux parties mécaniques en mouvement, que les machines soient construites de manière à éviter tout risque d'incendie et d'explosion présenté par la machine elle-même ou par des substances produites ou utilisées par celle-ci.

Il s'agit d'une nouvelle directive, qui remplace les directives « machine » précédentes. La première directive « machine » 89/392/CEE [81] avait été modifiée à de nombreuses reprises puis remplacée par plusieurs nouvelles directives.

#### 4.1.1.3 DIRECTIVE ATEX « CONSTRUCTEUR » (94/9/CE)

Cette directive, « appareils et systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphère explosible » [82], adoptée le 23 mars 1994, concerne le rapprochement des législations des Etats membres de la Communauté Européenne.

Comme la précédente, il s'agit d'une directive « nouvelle approche » destinée à favoriser le libre échange des marchandises au sein de la Communauté, ce qui lui confère parfois l'appellation de directive ATEX 100A (fondée sur l'ancien article 100A du Traité de Rome).

Elle prévoit l'harmonisation des exigences essentielles de santé et de sécurité, figurant à l'annexe II de cette directive, ainsi que des procédures de vérification de la conformité, et introduit le marquage « CE » pour les appareils et systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphère explosible.

La directive 94/9/CE prévoit la classification des appareils en deux groupes :

- groupe I : comprend les appareils destinés aux travaux souterrains des mines,
- groupe II : comprend les appareils destinés à être utilisés dans d'autres lieux susceptibles d'être mis en danger par des atmosphères explosibles.

Au sein de chaque groupe, plusieurs catégories de matériels sont définies, en fonction de leur utilisation :

- catégorie 1 : appareils conçus pour assurer un très haut niveau de protection,
- catégorie 2 : appareils conçus pour assurer un haut niveau de protection,
- catégorie 3 : appareils conçus pour assurer un niveau normal de protection (cette catégorie ne concerne que le groupe II).

La directive 94/9/CE impose des exigences essentielles de sécurité et de santé pour les appareils non électriques destinés à être utilisés en atmosphère explosible, ainsi que pour les appareils destinés à être utilisés dans des environnements explosibles en raison de la présence de poussières.

Elle s'applique également aux systèmes de protection et aux dispositifs destinés à être utilisés en dehors d'atmosphères explosibles mais qui sont nécessaires ou qui contribuent au fonctionnement sûr des appareils et systèmes de protection au regard des risques d'explosion.

Son application est obligatoire depuis le 1<sup>er</sup> juillet 2003. Elle a avait été rendue applicable à titre provisoire en France depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1997 par le décret 96-1010 du 19 novembre 1996.

Par ailleurs, cette directive a abrogé au 1<sup>er</sup> juillet 2003 les directives 76/117 (modifiée par les directives 79/196 et 90/487), « matériel électrique utilisable en atmosphère explosible de surface » et 82/130 « matériel électrique utilisable en atmosphère explosible de mines grisouteuses ».

Le CENELEC a été mandaté par la Commission Européenne pour élaborer les normes harmonisées sur lesquelles les industriels peuvent s'appuyer pour répondre aux exigences essentielles de sécurité décrites dans la directive 94/9/CE.

La liste de ces normes harmonisées est disponible sur le site internet de la commission européenne [83].

#### 4.1.1.4 APPLICATION PARALLELE DES DIRECTIVES « ATEX CONSTRUCTEUR » ET « MACHINE »

La directive 94/9/CE est une directive spécifique au sens de l'article 1<sup>er</sup>, paragraphe 4, de la directive « machine ». Elle contient des exigences très spécifiques et détaillées visant à éviter les dangers dus à des atmosphères explosibles, tandis que la directive sur les machines ne contient que des exigences très générales en ce qui concerne les explosions.

En ce qui concerne la protection contre l'explosion dans une atmosphère explosible, c'est la directive 94/9/CE qui doit être appliquée. En revanche, les exigences de la directive « machine » doivent être appliquées quant aux autres risques présentés par les machines.

#### 4.1.1.5 DIRECTIVE 89/391/CEE

La directive cadre 89/392/CE du 12 juin 1989, « mise en œuvre de mesures visant à promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs au travail » [84] est un exemple de directive « sociale » fondée sur l'article 138 du Traité CE. Elle définit les principes fondamentaux de protection des travailleurs et place l'évaluation des risques professionnels au sommet de la hiérarchie des principes généraux de prévention, dès lors que les risques ne peuvent pas être réduits à la source.

L'article 16 de cette directive prévoit l'adoption de directives particulières (lieux de travail, EPI, manutention manuelle de charges, écrans de visualisation, agents cancérigènes, travailleurs temporaires, atmosphères explosives, ...).

La directive 89/391/CEE, dite « directive cadre », a été transposée en droit français dans le code du travail par la loi n°91-1414 du 31 décembre 1991 [85]. Cette transposition a été complétée par le décret 2001-1016 du 5 novembre 2001 [86], portant création d'un document unique relatif à l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs.

#### 4.1.1.6 DIRECTIVE ATEX « UTILISATEUR » (1999/92/CE)

La directive ATEX 1999/92/CE [87], adoptée le 16 décembre 1999, concerne les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives.

Cette directive « sociale », encore appelée ATEX 118A, est la 15<sup>ème</sup> directive particulière de la directive cadre 89/391/CEE décrite ci-dessus.

Elle impose à l'employeur d'évaluer les risques d'explosion en tenant compte de la probabilité d'occurrence d'atmosphères explosibles, de la probabilité d'apparition des sources d'inflammation, des substances utilisées, des procédés et de leurs interactions éventuelles dès l'installation des équipements et enfin de l'étendue des conséquences prévisibles. Les risques d'explosion doivent être appréciés globalement.

#### **4.1.2 LEGISLATION FRANÇAISE**

Les réglementations relatives aux explosions sont principalement axées sur l'évaluation des risques de formation et d'explosion d'ATEX, la délimitation des zones à risque de formation d'ATEX, le matériel correspondant ainsi que la mise en place de dispositifs de sécurité contre l'explosion ou l'incendie. Ces réglementations dépendent de plusieurs ministères.

##### **4.1.2.1 TRANSPOSITION DE LA DIRECTIVE ATEX 1999/92/CE**

Jusqu'à la transposition en droit français par le ministère chargé du travail, les dispositions générales existantes du code du travail en matière de prévention des explosions et d'amélioration de la protection des travailleurs sont limitées aux règles prévues pour la prévention des incendies et l'évacuation, et à celles prévues pour les installations électriques utilisables en atmosphères explosives.

L'application des exigences issues de la transposition de la directive 1999/92/CE [88] s'inscrit dans l'obligation d'évaluation des risques introduite par l'article L. 4121-1 et suivants du Code du travail (résultant de la transposition de la directive 89/391/CEE [84]) et complétée ensuite par l'article R. 4121-1 et suivants du Code du travail (décret 20 01-1016 du 5 novembre 2001 [86]), portant création d'un document unique relatif à l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs.

La directive 1999/92/CE a été transposée en droit français par les décrets 2002-1553 [88] et 2002-1554 [89] du 24 décembre 2002. Ces deux textes, insérés dans les titres premier – Obligations du maître d'ouvrage pour la conception des lieux de travail (article R. 4216-31) – et deuxième – Obligations de l'employeur pour l'utilisation des lieux de travail (articles R. 4227-42 à R. 4227-54) de la quatrième partie de la partie réglementaire du Code du travail, complètent les dispositions déjà existantes en matière de prévention des incendies et d'évacuation.

Les dispositions du code du travail en matière d'ATEX concernent tout établissement mettant en œuvre des produits inflammables, à l'état de gaz, de vapeur, d'aérosol ou de solide pulvérulent et qui, par conséquent, est confronté au risque de formation et d'explosion d'ATEX.

L'employeur est tenu notamment d'évaluer les risques spécifiques créés par les ATEX et de prendre les mesures nécessaires pour assurer la sécurité et la protection de la santé des travailleurs exposés aux effets dommageables résultant des explosions d'ATEX. Ceci s'apparente à une obligation de résultats en matière de sécurité, associée à une certaine liberté concernant les moyens à mettre en œuvre pour répondre à cette exigence de sécurité.

Si le risque associé aux ATEX est mis en évidence, l'employeur doit prendre des mesures techniques et organisationnelles pour :

- empêcher la formation d'atmosphères explosives, ou si cela n'est pas possible,
- prévenir leur inflammation, ou en cas d'impossibilité,
- réduire les effets de l'explosion afin que les travailleurs ne courent pas de risque.

Deux arrêtés [90] et [91], datés du 8 juillet 2003, complètent ces deux décrets en transposant les annexes de la directive. Ils concernent en particulier :

- la définition des emplacements où des ATEX peuvent se former (cf. tableau 19),
- les prescriptions minimales visant à améliorer la santé et la sécurité des travailleurs exposés aux risques des ATEX,
- les critères de sélection des appareils et des systèmes de protection utilisés dans des emplacements où des ATEX peuvent se présenter (cf. tableau 20),
- le panneau de signalisation des emplacements dangereux.

Pour les gaz et vapeurs :

- *Zone 0* : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est présente dans l'air en permanence ou pendant de longues périodes ou fréquemment,
- *Zone 1* : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard est susceptible de se présenter occasionnellement en fonctionnement normal,
- *Zone 2* : emplacement où une atmosphère explosive consistant en un mélange avec l'air de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de brouillard n'est pas susceptible de se présenter en fonctionnement normal ou, si elle se présente néanmoins, n'est que de courte durée.

Pour les poussières combustibles :

- *Zone 20* : emplacement où une atmosphère explosive sous forme de nuage de poussières combustibles est présente dans l'air en permanence ou pendant de longues périodes ou fréquemment,
- *Zone 21* : emplacement où une atmosphère explosive sous forme de nuage de poussières combustibles est susceptible de se présenter occasionnellement en fonctionnement normal,
- *Zone 22* : emplacement où une atmosphère explosive sous forme de nuage de poussières combustibles n'est pas susceptible de se présenter en fonctionnement normal ou, si elle se présente néanmoins, n'est que de courte durée.

Les couches, dépôts et tas de poussières combustibles doivent être traités comme toute autre source susceptible de former une atmosphère explosive.

*Tableau 19 : Définition des zones à risque d'explosion*

Zones 0 et 20 : Catégorie 1

Zones 1 et 21 : Catégorie 2 (ou catégorie 1)

Zones 2 et 22 : Catégorie 3 (ou catégories 2 ou 1)

*Tableau 20 : Critères de sélection des appareils et des systèmes de protection utilisés dans des emplacements où des ATEX peuvent se présenter*

Lorsque cela est nécessaire, les emplacements à risque doivent être signalés par le panneau décrit par la figure 38.



Figure 38 : Panneau de signalisation des emplacements où une atmosphère explosive peut se présenter

Un troisième arrêté [92], daté du 28 juillet 2003, fixe les conditions d'installation des matériels électriques et non-électriques dans les emplacements où des ATEX peuvent se former. Celui-ci a été complété par une circulaire d'application [93].

La figure 39 ci-dessous présente de façon schématique l'articulation entre les textes communautaires et nationaux applicables dans le domaine de l'évaluation des risques et des matériels ATEX.

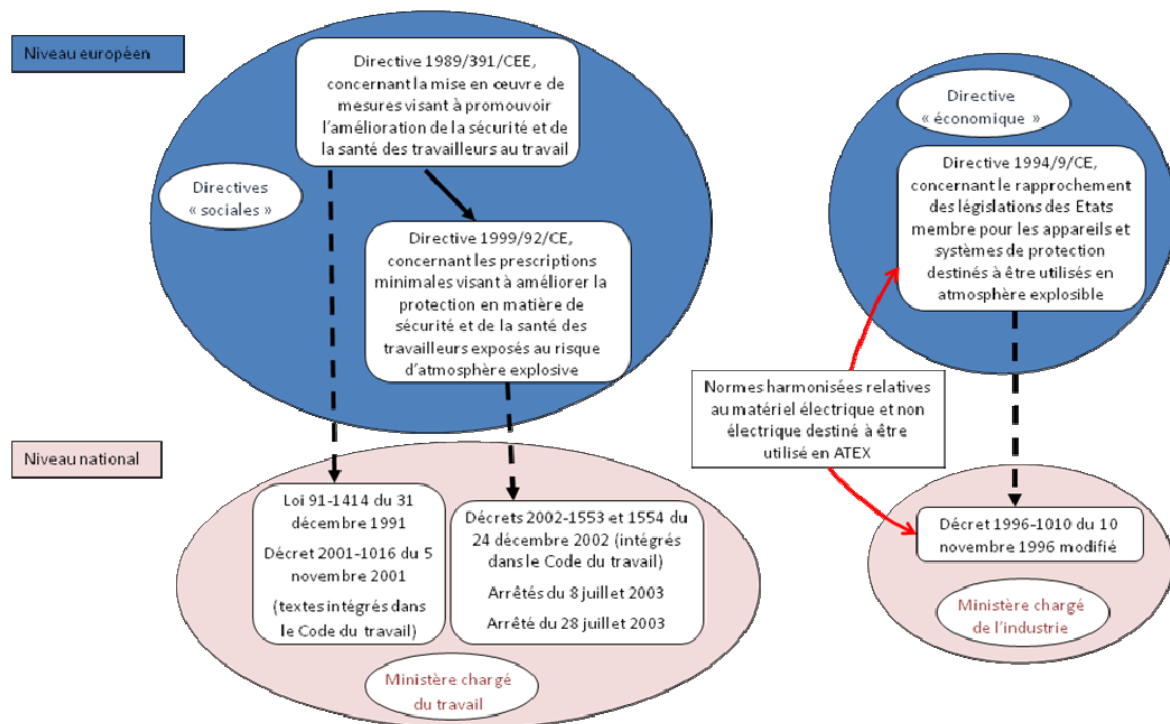


Figure 39 : Synthèse de l'articulation entre les textes communautaires et nationaux applicables dans le domaine de l'évaluation des risques et des matériels ATEX (source [94])

#### 4.1.2.2 PRINCIPAUX AUTRES TEXTES APPLICABLES

- **Arrêté du 31 mars 1980** [95], pris pour la réglementation des installations électriques des établissements réglementés au titre de la législation des installations classées et susceptibles de présenter des risques d'explosion (Ministère de l'Environnement) : ce texte définit deux zones, en fonction de la fréquence de présence d'une atmosphère explosive gazeuse ou poussiéreuse, ainsi que des dispositions relatives au niveau de sécurité des matériels électriques et des canalisations en fonction de la zone où sont installés ces matériels.
- **Arrêté du 19 décembre 1988** [96], relatif aux conditions d'installation des matériels électriques sur les emplacements présentant des risques d'explosion (Ministère du Travail) : il s'agit d'un arrêté pris en application de l'article 44 du décret n°88-1056 du 14 novembre 1988 [97], donnant des principes généraux relatifs aux installations électriques dans les zones présentant des risques d'explosion. Cet arrêté précise les prescriptions relatives au matériel électrique installé dans des emplacements présentant des risques d'explosion. Les définitions des zones à risque d'explosion sont compatibles avec le code du travail.
- **Arrêté du 25 octobre 1991** [98], relatif aux emplacements présentant des risques d'explosion (Ministère de l'Industrie) : comme le texte précédent, cet arrêté liste des prescriptions concernant le matériel électrique installé dans des emplacements présentant des risques d'explosion. Leurs définitions sont identiques avec celles du code du travail.
- **Code de l'environnement** : différentes rubriques de la nomenclature des Installations Classées pour la protection de l'environnement (ICPE) peuvent concerner les produits ou activités susceptibles de présenter des risques d'explosion. La nomenclature ICPE et les arrêtés types correspondants peuvent être consultés sur la base de données AIDA de l'INERIS [99]. En particulier et à titre d'exemple, l'**arrêté du 28 décembre 2007** [100] (Ministère de l'Environnement) prescrit des mesures techniques et organisationnelles aux exploitants de silos et leur impose de classer et de signaler les zones à risque d'explosion. Les définitions des zones sont identiques à celles du code du travail.

#### 4.1.3 DIFFICULTES D'APPLICATION DE LA REGLEMENTATION

L'inventaire des différents textes applicables met en évidence certaines difficultés d'application de la réglementation relative aux ATEX pour les industriels concernés.

En effet, la multiplication des ministères en charge de la rédaction des textes (ministères chargés du travail, de l'environnement et de l'industrie) favorise quelques incompatibilités entre les exigences applicables. Par nature, les objectifs à atteindre sont différents. En effet, l'employeur est face à une obligation de sécurité de résultat dans le cadre de l'application du code du travail, alors que l'exploitant d'une ICPE devra, au titre de l'application du code de l'environnement, se conformer à l'application des dispositions techniques définies dans l'arrêté qui régit son activité. La figure 40 ci-dessous schématise la répartition des réglementations en fonction du ministère compétent.



En particulier, une incompatibilité persiste dans la définition des zones à risque d'explosion entre l'arrêté du 8 juillet 2003 [89] et l'arrêté plus ancien du 31 mars 1980 [95]. Lorsqu'un industriel à la fois employeur et exploitant d'une ICPE est soumis aux deux textes, il est ainsi en général confronté à des difficultés, qui génèrent parfois même une certaine confusion. La différenciation des autorités de contrôle françaises en la matière, exercées par inspection du travail d'une part et l'inspection des installations classées d'autre part, ne favorise pas la résolution de ces contraintes.

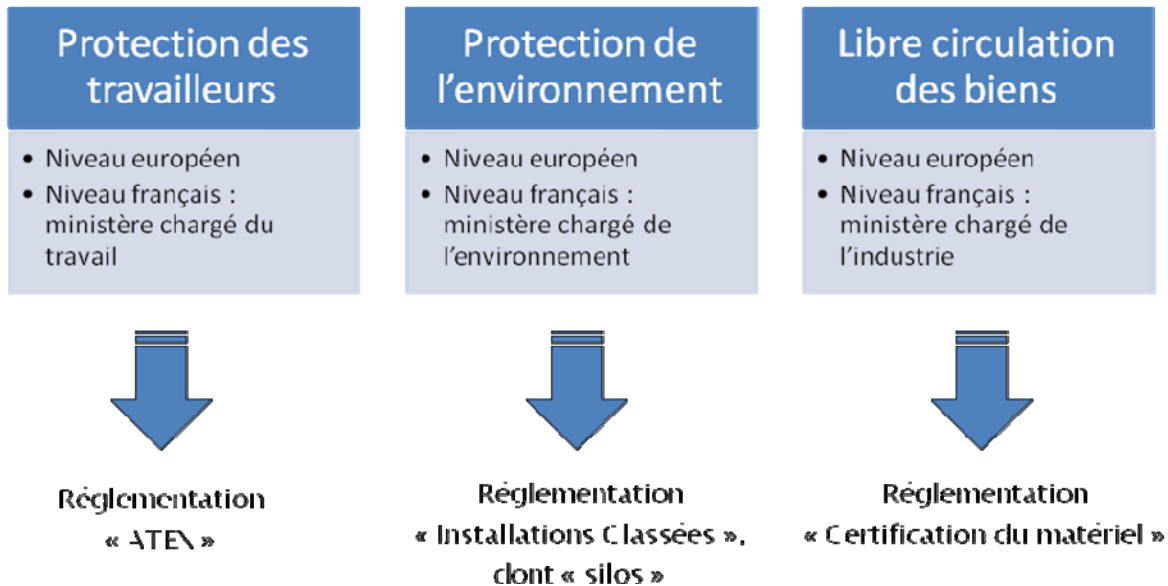


Figure 40 : Présentation schématique de la répartition des réglementations applicables en fonction du ministère compétent (source [94])

De plus, en ce qui concerne l'application du code du travail, cette réglementation n'étant pas prescriptive de dispositions techniques particulières, aucune méthode d'évaluation des risques n'est rendue obligatoire, ni même proposée. Il n'est par exemple pas non plus indiqué comment prendre en compte la probabilité d'inflammation des ATEX ou la gravité d'une explosion. Aussi, l'inventaire et la prise en compte des diverses normes dans les champs de l'analyse des risques et des ATEX ainsi que des guides d'application disponibles ont été précieux pour développer une méthode d'application de la réglementation ATEX.

Une communication au 46<sup>ème</sup> congrès de la société d'ergonomie de langue française, en 2011 [94], s'est attachée à mettre en évidence les difficultés d'application de la réglementation ATEX et l'intérêt d'une évaluation des risques juste et réaliste, qui tient compte des phénomènes physiques en jeu dans la formation des ATEX.

En effet, lorsque le risque est sous-évalué, celui-ci n'est pas bien identifié, ni maîtrisé. Ceci traduit une méconnaissance des exigences réglementaires issues du code du travail et touche souvent les entreprises non soumises au code de l'environnement. Dans certains secteurs spécifiques, une accidentologie spécifique a même pu être mise en évidence. En effet, dans l'industrie du bois, une étude [101] a montré que 20 % des explosions sont liées à une intervention sur un premier incident, incendie ou explosion primaire. Ceci témoigne de la méconnaissance du danger d'explosion de poussières.

A l'inverse, l'expérience montre que certains industriels ont tendance, sciemment ou non, à surévaluer les risques de formation d'ATEX. En effet, il n'est pas rare d'être confronté à un local de travail, comme un atelier tel que celui représenté que la figure 41, classé par l'employeur en zone 1.



*Figure 41 : Vue d'un atelier dans lequel un risque d'épandage de liquide est envisagé*

La définition correspondante à la zone 1 est une ATEX présente en fonctionnement normal, occasionnellement. Cela impliquerait que les opérateurs habituellement présents sont exposés à un mortel en fonctionnement normal des installations. Heureusement, dans la plupart des cas, en réalité, une ATEX pourrait se former dans ce local en cas de dysfonctionnement, comme par exemple en cas d'épandage d'un liquide inflammable. Ceci correspond à la définition d'une zone 2. Le classement retenu par l'employeur dans ce cas n'est donc pas adapté. Cette surévaluation du risque a des effets contre-productifs pour la sécurité. En effet, elle conduit à afficher un risque qui n'est pas réel, ce qui peut engager des contraintes inutiles pour les opérateurs et peut conduire à la dé-credibilisation des dispositions de sécurité. De plus, le coût de la mise en conformité du matériel dans des zones ATEX est très important et ceci peut être effectué au détriment d'autres actions de prévention ou de protection qui pourraient être plus pertinentes.

#### 4.1.4 NORMES ET GUIDES DISPONIBLES

Ces paragraphes ont pour objet de lister et de présenter de façon succincte, sans être exhaustive, les principaux outils existants sur lesquels la mise au point de la méthode d'évaluation des risques d'explosion s'est appuyée, ou qui peuvent constituer une aide pour la réalisation d'études de sécurité vis-à-vis des risques d'explosion.

##### 4.1.4.1 ANALYSE DES RISQUES LIES AUX EQUIPEMENTS

###### 4.1.4.1.1 GUIDE ISO 51

Le guide ISO 51 [102] met à la disposition des rédacteurs de normes des principes pour l'inclusion des aspects liés à la sécurité dans les normes. Il présente une démarche visant à réduire le risque engendré par l'utilisation de produits, de procédés, de services, en tenant compte de l'utilisation prévue ainsi que des mauvais usages raisonnablement prévisibles.

Il décrit un processus itératif d'appréciation et de réduction du risque comportant les étapes suivantes :

- définition de l'utilisation prévue et du mauvais usage raisonnablement prévisible,
- identification des phénomènes dangereux,
- analyse du risque,
- évaluation du risque,
- réduction du risque, si le risque évalué n'est pas tolérable, puis nouvelle appréciation du risque.

Le guide précise qu'au stade de la conception, la réduction du risque doit se faire par ordre de priorité par la prévention intrinsèque, les mesures de protection, puis l'information de l'utilisateur.

Les mesures visant à limiter le risque subsistant après la conception doivent porter sur les mesures de protection complémentaires, la formation, les équipements de protection individuelle et l'organisation, sans ordre de priorité défini.

###### 4.1.4.1.2 NORMES HARMONISEES AU TITRE DE LA DIRECTIVE « MACHINE »

- EN 292-1[103] et EN 292-2 [104] : ces normes ont été élaborées pour aider les constructeurs de machines à interpréter les exigences essentielles de sécurité afin d'assurer la conformité avec la directive « machine ». La première partie de la norme EN 292 exprime la méthodologie générale de base devant être suivie lors de l'élaboration des normes de sécurité pour les machines, ainsi que la terminologie de base relative à ce travail. La deuxième partie donne des conseils quant à la manière d'appliquer les techniques disponibles pour assurer la conformité aux exigences essentielles.

- ISO 14121-1 [105] : cette norme expose les principes d'une procédure systématique et cohérente d'appréciation du risque. Elle décrit des procédures d'identification des phénomènes dangereux et d'estimation et d'évaluation des risques, conformément à la démarche définie dans la norme EN 292-1 [103].

#### 4.1.4.1.3 NORME ISO/CEI 31010

La norme ISO/CEI 31010 [106] fournit des lignes directrices permettant de choisir et de mettre en œuvre des techniques d'analyse du risque, principalement pour l'évaluation du risque des systèmes technologiques. Elle présente différents outils d'évaluation du risque. Elle est complétée par les normes ISO 31000 [107] et ISO/CEI Guide 73 [108].

#### 4.1.4.2 CLASSEMENT DES ZONES A RISQUE D'EXPLOSION

De nombreux documents tels que des normes ou des guides donnent des indications sur l'évaluation du risque de formation d'ATEX, qu'il s'agisse de poussière, de gaz ou de vapeur inflammable. Sans être exhaustive, les principaux documents disponibles sont listés dans le tableau 21 ci-dessous.

**Classement des zones ATEX poussière/air :**

- Rapport de l'INERIS « Classification en zones explosives poussiéreuses » [109]
- NF EN 60079-10-2:2009 [110]
- NFPA 499 [111]

**Classement des zones ATEX gaz ou vapeur/air :**

- NF EN 60079-10-1:2009 [112]
- Norme NF EN 50281-3 [113]
- NFPA 497 [114]
- IP 15 [115]
- API 505 [116]
- IGE/SR/25 [117]
- Rapport de l'Institution of chemical engineers "Classification of hazardous locations" [118]
- Rapport de l'administration des Pays-Bas, HSE, P182 E [119]

*Tableau 21 : Liste de documents relatifs au classement des zones à risque d'explosion*

Les démarches conduisant au classement des zones à risque d'explosion décrites dans la plupart des documents listés dans le tableau 21 sont souvent difficilement applicables, du fait de leur complexité. De plus, de façon générale, ces méthodes sont forfaitaires et donc peu précises. Leur principal inconvénient est la surestimation du risque et de l'étendue des emplacements considérés comme dangereux.

De nombreux logiciels de modélisation distribués dans le commerce peuvent être employés pour le calcul du volume de l'atmosphère explosive associée à un dégagement gazeux ou une émission de vapeurs inflammables, lorsque tous leurs paramètres sont connus ou estimés. Une synthèse des principes de ces méthodes est donnée dans l'ouvrage de synthèse relatif à la sécurité des procédés chimiques, rédigé par A. Laurent [22].

#### 4.1.4.3 MESURES DE PROTECTION CONTRE LES EFFETS DES EXPLOSIONS

Plusieurs normes relatives aux dispositifs de protection contre les explosions ont été publiées. Celles-ci permettent de dimensionner ou d'estimer la pertinence et la fiabilité de dispositifs de protection mis en œuvre dans un procédé industriel. Une liste de telles normes est donnée dans le tableau 22 suivant.

<p><b>Evénements d'explosion :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• NF EN 14491 [120]</li><li>• NF EN 14994 [121]</li><li>• NFPA 68 [122]</li></ul> <p><b>Suppresseurs d'explosion :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• NF EN 14373 [123]</li></ul> <p><b>Inertage :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• FD CEN/TR 15281 [124]</li></ul> <p><b>Systèmes d'isolement :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• NF EN 15089 [125]</li></ul> <p><b>Arrête-flammes :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• NF EN 12874 [126]</li></ul> <p><b>Equipements résistants à la pression :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• NF EN 14460 [127]</li></ul>
---

*Tableau 22 : Liste de normes relatives aux dispositifs de protection contre les effets des explosions*

#### 4.1.4.4 EVALUATION DES RISQUES EN SANTE ET SECURITE AU TRAVAIL

La réglementation ATEX étant issue du code du travail, l'analyse de risques et la formalisation associées à son application doivent nécessairement être compatibles avec les exigences relatives à l'évaluation des risques professionnels en général. Ceci favorise également, une fois les résultats de l'évaluation des risques mis en évidence, de hiérarchiser les actions de prévention et de protection à mener en considérant tous les risques de manière homogène.

De nombreux articles et publications traitent de l'évaluation des risques en santé et sécurité au travail prévue par le décret du 5 novembre 2001 [86].

Les publications dans ce domaine sont toutefois dominées par les documents rédigés et diffusés par l'INRS ou par les CARSAT (Caisses d'Assurance Retraite et de la Santé au Travail). Les documents les plus significatifs, qui ont été pris en compte pour développer la démarche d'évaluation des risques associés aux ATEX proposée par l'INERIS sont listés ci-dessous.

- **Circulaire DRT n°6** [128] : cette circulaire fournit aux inspecteurs du travail des éléments de droit et de méthode explicitant les exigences du décret du 5 novembre 2001.
- **Guide d'auto-évaluation des risques proposé par la CRAM (Caisse Régionale d'Assurance Maladie) Alsace-Moselle** [129] : ce guide propose une démarche comprenant trois étapes :
  - identification des risques,
  - hiérarchisation des risques,
  - planification des actions de prévention.
- **Brochure de l'INRS, ED 840** [130] : ce guide explique comment identifier les risques auxquels sont exposés les travailleurs.
- **Brochure de l'INRS, ED 887** [131] : ce guide donne des éléments sur la formalisation de l'évaluation des risques dans le document unique.

#### 4.1.4.5 EVALUATION DES RISQUES D'EXPLOSION D'ATEX

Enfin, il est nécessaire d'exploiter les normes et guides disponibles qui traitent de l'évaluation des risques de formation et d'inflammation d'ATEX. Les documents disponibles ont été répertoriés.

- **Norme NF EN 1127-1** [35] : cette norme constitue un guide général pour la prévention de l'explosion et la protection contre les effets de l'explosion par conception et construction des appareils, systèmes de protection et composants. Il s'agit d'une norme harmonisée au titre de la directive ATEX 94/9/CE. Elle spécifie des méthodes d'identification et d'appréciation des situations dangereuses conduisant à l'explosion et des mesures de conception et de construction appropriées pour la sécurité requise. L'appréciation du risque est décrite conformément à la démarche présentée par le Guide ISO 51 [102].
- **Norme EN 13237** [132] : cette norme spécifie les termes et définitions à employer dans les normes spécifiques concernant les appareils et systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles. Elle est harmonisée au titre de la directive ATEX 94/9/CE.
- **Rapport du projet RASE** [133] : ce rapport comporte un projet de méthode d'évaluation des risques associés aux ATEX. Le processus itératif d'appréciation et de réduction des risques exposé par ce projet comporte les étapes suivantes :
  - détermination de l'utilisation conformément à la destination,
  - identification des phénomènes dangereux,
  - estimation des risques,
  - évaluation des risques,
  - analyse des options de réduction des risques et nouvelle identification des phénomènes dangereux.

- La directive ATEX 1999/92/CE prévoit dans son article 11 l'élaboration d'orientations pratiques dans un guide à caractère non contraignant. Ce **guide de bonnes pratiques pour l'application de la directive ATEX 1999/92/CE** a été rédigé par un organisme allemand, Deutsche Montan Technologie (DMT) [134]. Ce document propose notamment un logigramme qui présente les différentes étapes de l'analyse et de la gestion des risques (cf. Fig. 42).

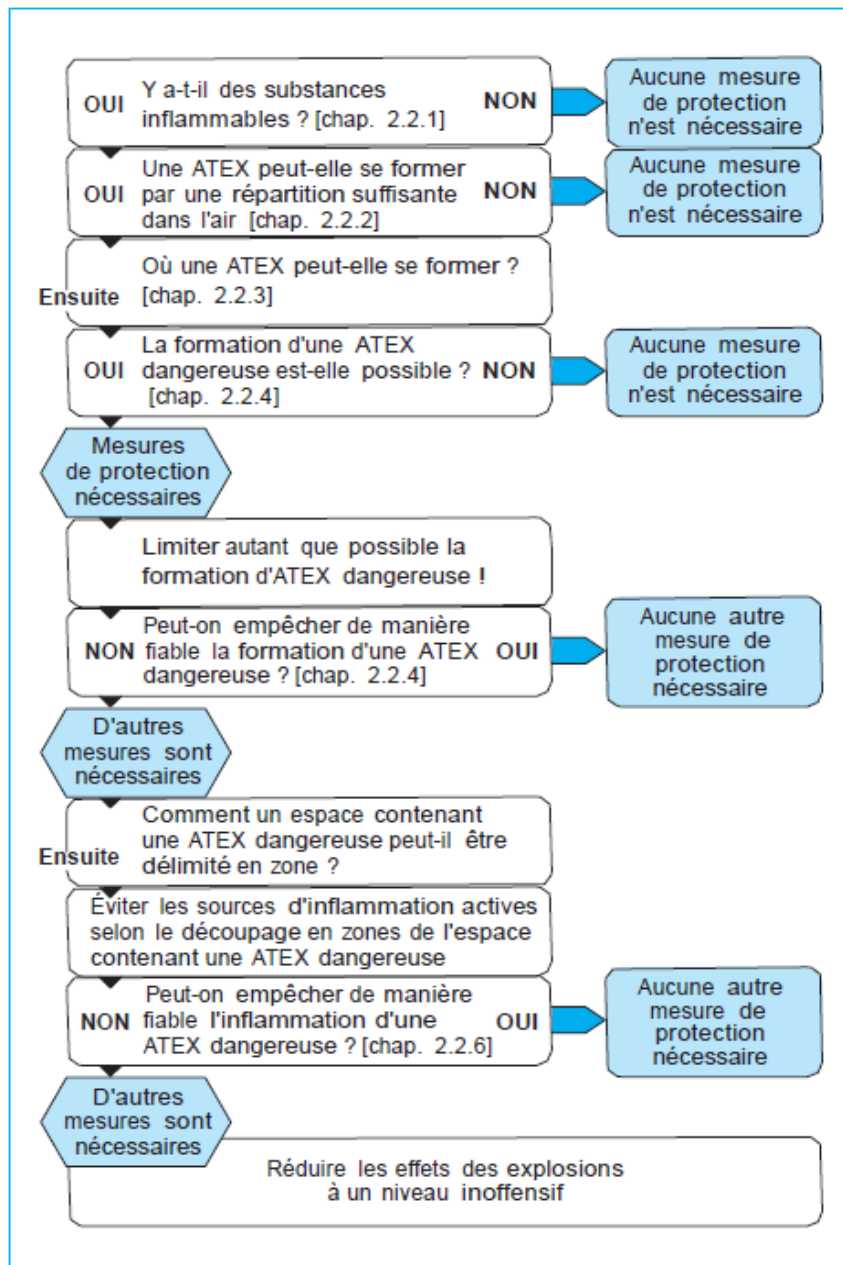


Figure 42 : Logigramme pour l'application de la réglementation ATEX (source [134])

- De nombreux guides ont été rédigés par des groupes ou des sociétés confrontés aux risques associés aux ATEX et à la nécessité de les évaluer de façon homogène sur différents sites ou installations. L'INERIS a participé à la rédaction de certains d'entre eux, toutefois, ces documents ne sont pas publics.

Enfin, la méthode développée et proposée par l'INERIS a fait l'objet de plusieurs publications, telles qu'un article dans les Techniques de l'Ingénieur [135] en 2004, réédité en 2012 [136] et des publications conjointes avec l'INRS, sous forme d'un guide paru en 2005 [77] et également réédité en 2011 [79]. Ces publications conjointes avec l'INRS ont pour objectif de diffuser gratuitement ces informations au plus grand nombre.



## **4.2 ANALYSE DU RETOUR D'EXPERIENCE RELATIF AUX EXPLOSIONS D'ATEX POUSSIÈRE DANS LES LIEUX DE TRAVAIL**

Les explosions de poussières concernent toutes les branches industrielles, dès lors que les produits manipulés sont sous la forme de fines particules de matière oxydable. C'est le cas, par exemple, des poussières alimentaires (amidon, sucre, farine, céréales...) végétales (coton, bois...), métalliques (aluminium, magnésium, ferroalliages...) et industrielles (engrais, matières plastiques, caoutchouc...).

Pourtant, si le risque d'explosion de gaz et le risque d'explosion en phase condensée (explosifs et produits pyrotechniques) sont bien connus, le risque d'explosion de poussières est plus difficile à appréhender et à faire comprendre. Il est souvent nécessaire de bien expliquer et d'insister pour faire accepter l'idée qu'une poussière manipulée dans une installation génère un risque d'explosion du fait de ses caractéristiques physico-chimiques.

En 1998, on estimait qu'il se produisait, en moyenne, en France une explosion de poussières par jour [137]. La fréquence actuelle de ces événements n'est pas connue avec précision, d'autant plus que les incidents sans gravité ne sont souvent pas rapportés.

190 explosions de poussières, survenues sur la période de 1903 à janvier 2010, dont la plupart sont survenus après 1970, ont été répertoriées dans la base de données ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents) du BARPI (Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles) [138]. Cette étude [139], publiée en 2011, a porté sur les secteurs d'activité pour lesquels des explosions ont été recensées. Ils mettent en évidence les conséquences en termes de matières dangereuses relâchées, humaines et sociales, environnementales et économiques de ces explosions.

### **4.2.1 METHODE**

Pour caractériser l'exposition des travailleurs au risque d'explosion d'ATEX poussières/air, nous avons analysé les accidents répertoriés dans la base de données des accidents industriels ARIA du BARPI [138]. Le BARPI est chargé de rassembler et de diffuser des données sur le retour d'expérience en matière d'accidents technologiques. Placé sous la tutelle du ministère chargé de l'environnement et implanté à Lyon il assure le recueil, l'analyse, la mise en forme des données et enseignements tirés, ainsi que leur enregistrement dans la base de données ARIA depuis 1992.

La base ARIA recense les incidents ou accidents qui ont, ou qui auraient pu porter atteinte à la santé ou la sécurité publiques, l'agriculture, la nature et l'environnement. Pour l'essentiel, ces événements résultent de l'activité d'usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières, élevages... classés au titre de la législation relative aux installations classées, ainsi que du transport de matières dangereuses. A ce jour, elle recense plus de 32 000 accidents ou incidents survenus en France ou à l'étranger.

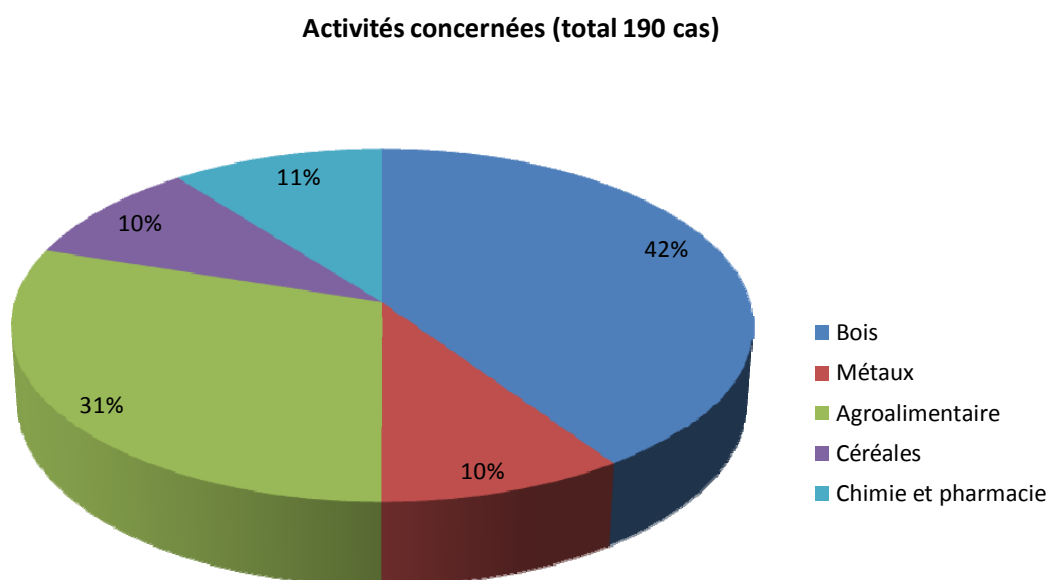
Cette étude examine toutes les activités pour lesquelles des explosions de poussières ont été recensées. Il s'agit des secteurs du bois, des métaux, de l'agroalimentaire, de la chimie et de la pharmacie ainsi que du stockage en vrac de céréales.

Les éléments recherchés sont les installations et/ou les parties d'installations qui sont le plus souvent impliquées et les conditions qui ont conduit à ces sinistres (mise en suspension des poussières, d'une part, et source d'inflammation, d'autre part), pour chaque branche industrielle, en mettant en évidence les conséquences humaines et/ou matérielles de ces explosions.

Les recherches dans cette base de données ne peuvent toutefois pas être considérées comme exhaustives, du fait de la limitation de l'objet de la base aux accidents et aux incidents graves. Les incidents rencontrés par les industriels ayant des conséquences très limitées n'y sont en général pas répertoriés.

#### 4.2.2 RESULTATS

L'analyse des accidents répertoriés montre que les activités les plus touchées par les explosions de poussières sont de loin les industries du bois et de l'agroalimentaire, qui comptabilisent à elles seules près des trois quarts des explosions recensées (cf. Fig. 43).



*Figure 43 : fréquence des explosions dans les secteurs d'activité étudiés*

Par ailleurs, on dénombre un peu plus d'explosions suivies d'un incendie que d'explosions seules (resp. 45% et 42%). Les explosions secondaires, provoquées par une première explosion ou par un incendie, sont minoritaires (14 %).

Les explosions de poussières provoquent, pour la majorité d'entre elles, des conséquences matérielles lourdes. On note toutefois que 22 % des établissements ne déclarent pas de conséquences matérielles significatives, ce qui laisse penser qu'ils sont correctement protégés ou préparés contre ces phénomènes.

Les conséquences humaines de ces explosions sont également très lourdes. Près de la moitié des explosions provoquent des victimes, ce qui porte le total à 417 blessés et 175 décès. Lorsqu'une explosion a des conséquences humaines, elle provoque en moyenne 2 décès et 5 blessés.

Les explosions provoquant le plus de dommages matériels sont également celles causant le plus de victimes.

La majorité des explosions - 41 % des cas - surviennent dans une capacité de stockage comme un silo ou une trémie. Viennent ensuite les systèmes de dépoussiérage et de ventilation avec 18 % des cas répertoriés. La mise en suspension des poussières est, dans ces cas, liée au fonctionnement normal de l'installation.

Les sources d'inflammation des nuages de poussière les plus souvent identifiées sont les étincelles électriques ou électrostatiques, les incendies ou flammes nues et les travaux par point chaud. Il est également à noter que lorsqu'un sinistre se produit, la description disponible ne permet que rarement de se prononcer clairement sur les causes de l'inflammation. Au total, la ou les sources d'inflammation ne sont précisées que pour 56 % des cas étudiés.

L'analyse par secteur d'activité est présentée en détail dans la publication qui a suivi cette étude [139]. Dans le cas de l'industrie du bois, les résultats sont en cohérence avec ceux qui avaient été obtenus quelques années plus tôt à l'occasion d'une analyse des accidents qui avait porté spécifiquement sur ce secteur d'activité. Ces résultats avaient fait l'objet d'une communication à un congrès [101].

En ce qui concerne les explosions suivies d'un incendie, deux groupes peuvent être constitués. Le premier, pour qui la majorité des explosions provoque un incendie : il s'agit des secteurs du bois, de la chimie et de la pharmacie ainsi que des métaux. Le deuxième groupe est composé du secteur agroalimentaire et des stockages en vrac de céréales pour lesquelles seul un tiers des explosions sont suivies d'un feu. Ceci pourrait être lié à la nature du combustible, similaire dans les deux derniers cas. En effet, les produits agroalimentaires et les céréales ne propagent pas rapidement un incendie, mais ont plutôt tendance à donner lieu à des feux couvants.

Certaines similitudes sont également observées au niveau des conséquences matérielles pour le secteur agroalimentaire et les stockages en vrac de céréales, pour lesquelles les explosions provoquent le plus de dégâts, avec plus de 50 % de conséquences matérielles lourdes. Les industries du bois et des métaux sont des secteurs pour lesquels la gravité des accidents est moindre car ces explosions sont caractérisées par environ 30 % de dommages non significatifs.

En ce qui concerne les conséquences humaines, l'activité la plus meurtrière est le stockage en vrac de céréales, pour laquelle la gravité est significativement plus élevée que pour les autres secteurs d'activité. Viennent ensuite les secteurs agroalimentaire et chimique, qui provoquent un nombre important de blessés et de décès, tout en restant tout de même bien inférieur au secteur précédent. Enfin, les secteurs du bois et des métaux provoquent beaucoup moins de victimes.

Il est possible que ces dernières installations soient mieux préparées et mieux protégées contre les explosions. Toutefois, ces différences pourraient aussi provenir du volume des capacités de stockage utilisées dans l'industrie céréalière ou agroalimentaire. En effet, il n'est pas rare d'y rencontrer des silos et des trémies de volume très important. Les dispositifs de dépoussiérage sont majoritairement dimensionnés en conséquence. Les effets d'une explosion sont directement liés au volume de l'atmosphère explosive et ces différents équipements étant en général les plus impliqués dans les accidents, l'origine d'une gravité plus élevée pourrait en partie y être liée.

Les explosions secondaires, dues à l'intervention suite à un premier incident, sont particulièrement représentées dans le secteur du bois, où l'on en compte plus de 20 %. Ces explosions secondaires sont responsables d'une part non négligeable des conséquences humaines des explosions dans ce secteur. La formation des opérateurs aux bonnes pratiques en cas d'incident constitue donc un réel enjeu pour la sécurité.

Les dysfonctionnements sont la principale cause de mise en suspension des poussières pour les secteurs de la chimie et de la pharmacie (54 %) ainsi que des métaux (62 %). Le fonctionnement normal du système de dépoussiérage est, quant à lui, fréquemment mis en cause de façon générale.

En ce qui concerne les sources d'inflammation, une similitude est relevée entre les secteurs de la chimie et de la pharmacie et celui des métaux. En effet, dans ces deux cas, les explosions sont souvent dues à des incendies, à des flammes nues ou à des étincelles électriques ou d'origine électrostatique. La troisième source d'inflammation la plus fréquente est le travail par point chaud, recensé principalement dans trois secteurs : agroalimentaire, métaux et stockage en vrac de céréales (cf. Fig. 44).

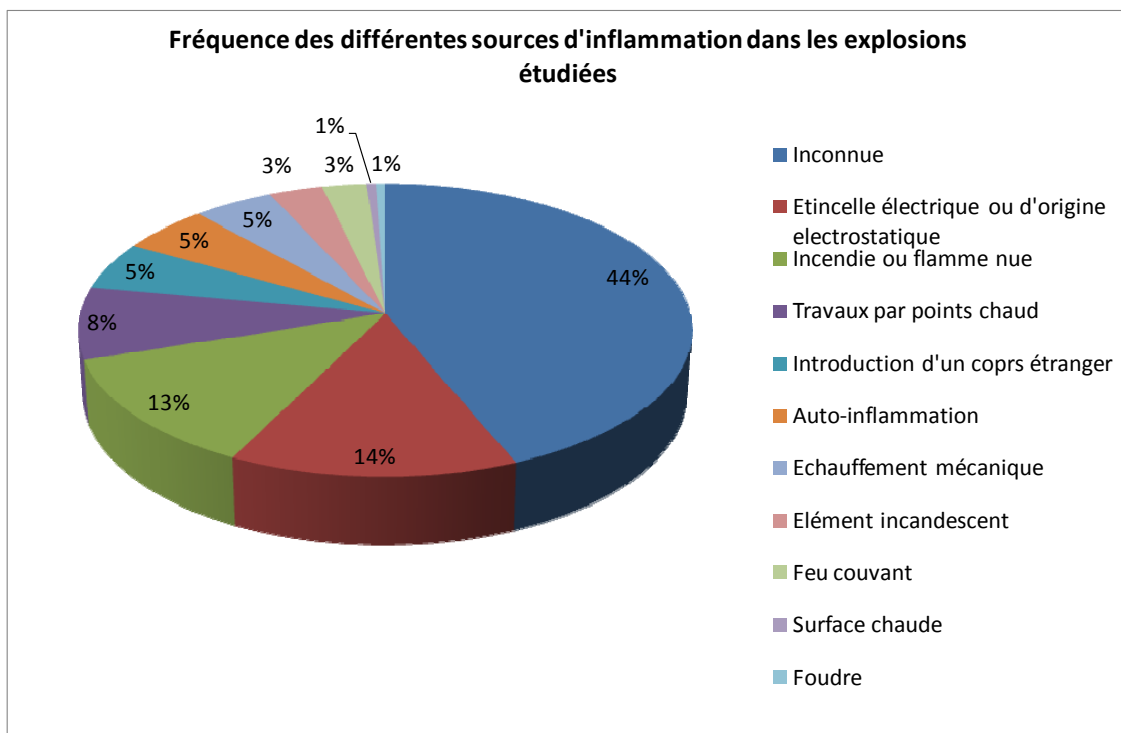


Figure 44 : Fréquence des sources d'inflammation pour les explosions analysées

Nous avons comparé l'analyse exposée ci-dessus avec celle effectuée par l'IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung<sup>2</sup> - Institute for Occupational Safety and Health of the German Social Accident Insurance, Sankt Augustin, Allemagne) [140], qui s'appuie sur le recensement d'environ 600 explosions de poussières. Ces statistiques couvrent la période d'observation d'explosions de poussières survenues dans l'ancienne RFA (République Fédérale d'Allemagne) jusqu'en 1995. Cette comparaison porte sur les équipements ainsi que les sources d'inflammation impliquées dans les explosions de poussières.

En premier lieu, les deux études comparées mettent en évidence le fait que les installations les plus exposées sont les silos et les trémies avec une fréquence de 20 % pour l'IFA et de 41 % dans le cas de notre étude. Viennent ensuite les installations de dépoussiérage, avec une fréquence de 18 % dans les deux études. L'IFA a comparé l'évolution des statistiques relatives aux explosions dans deux études publiées respectivement en 1985 [141] et 1995 [140]. Dans le dernier rapport, il a constaté une croissance de la fréquence des explosions dans les installations de dépoussiérage, quel que soit le secteur d'activité concerné. Cette augmentation a été imputée par l'IFA à l'amélioration de l'hygiène, la sécurité et la protection de l'environnement, qui rendent les installations de dépoussiérage indispensables. L'utilisation de dispositifs de filtration de l'air empoussiéré génère un risque non négligeable d'explosion de poussières. Ceci est confirmé par le fait que, dans les branches industrielles où par le passé l'extraction des poussières était relativement peu encadrée, cette croissance est particulièrement marquée.

En second lieu, en ce qui concerne les sources d'inflammation, les étincelles mécaniques / échauffement mécanique sont le plus fréquemment cités par l'IFA (33 % des cas), alors qu'elles ne représentent que 5 % dans notre étude. Il en est de même avec les feux couvants (13 % pour l'IFA et 3 % pour notre étude).

En revanche, les deux études comparées s'accordent sur la fréquence des étincelles électriques ou électrostatiques (12 % pour l'IFA et 14 % pour notre étude). Il en est de même pour les incendies ou les flammes nues (8 % pour l'IFA et 13 % pour notre étude).

Pour autant, dans de nombreux cas, les causes des accidents n'ont pas été déterminées avec certitude, en particulier en ce qui concerne les sources d'inflammation. Ceci permet sans doute d'expliquer certaines disparités entre les deux études comparées.

---

<sup>2</sup> anciennement appelé BIA, pour Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit

### **4.3 PROPOSITION DE PRINCIPES POUR LA MAITRISE DES RISQUES ASSOCIES AUX ATEX**

Les difficultés d'application de la réglementation ATEX d'une part et les enjeux de formation et de prévention mis en évidence par l'étude de l'accidentologie des explosions de poussière sur les lieux de travail soulignent la nécessité de disposer de principes permettant une analyse des risques de formation et d'inflammation d'ATEX juste et réaliste.

Des travaux conduits à l'INERIS depuis 2002 ont permis d'aboutir à la formalisation de ces principes, plusieurs fois adaptés et mis à jour en fonction de l'évolution législative, réglementaire, normative. Ces travaux ont conduit à plusieurs publications [77], [79], [135] et [136] ou communications [78] entre 2003 et 2012, conçus et publiés dans l'objectif de favoriser une application optimale de la réglementation et de renforcer la prévention des explosions dans les lieux de travail.

Après une description des différentes étapes de la démarche préconisée dans ces guides méthodologiques, les résultats de son application sur un procédé particulier sont présentés. Ceci concerne la problématique des incendies et des explosions rapportées par les centres de tri de déchets ménagers lors de la mise en balle de déchets contenant des générateurs d'aérosols usagés. Dans ce cas particulier, seule l'évaluation qualitative des risques a été mise en œuvre, dans la mesure où un seul poste de travail était concerné. Plusieurs exemples d'application complète de la méthode sont toutefois consultables dans les guides précités.

#### **4.3.1 DESCRIPTION DES ETAPES DE L'EVALUATION DES RISQUES**

En vertu de l'article R. 4227-46 du Code du travail, l'employeur doit procéder à une évaluation des risques associés aux ATEX, en tenant compte notamment :

- de la probabilité de présence des ATEX ;
- de la probabilité d'inflammation des ATEX par des sources d'inflammation actives ;
- de l'étendue des conséquences prévisibles des explosions.

Cet article réglementaire prescrit donc ce qui doit être pris en compte pour mener l'évaluation des risques. Cependant, aucune méthode n'est, ni imposée, ni même proposée, en particulier pour évaluer la probabilité de formation d'une ATEX, de même que pour juger de la probabilité d'inflammation des ATEX formées.

Les résultats de cette évaluation des risques, ainsi que les mesures techniques et organisationnelles destinées à assurer la santé et la sécurité des travailleurs, doivent être inclus dans le document relatif à la protection contre les explosions défini dans l'article R. 4227-52. Ce document est établi et tenu à jour par l'employeur, comme le prévoit l'article R. 4227-54 du code du travail.

Le « Guide de bonnes pratiques » [134] prévu par l'article 11 de la directive 1999/92/CE propose un logigramme (cf. Fig. 42) comprenant une succession de tests relatifs à la possibilité de formation d'une ATEX dangereuse, à la possibilité d'inflammation de cette ATEX et à l'existence éventuelle de mesures de prévention et/ou de protection. Ce logigramme met en valeur la démarche logique d'évaluation des risques et constitue en cela une aide incontestable pour l'application de la réglementation ATEX. Toutefois, il ne précise pas comment les probabilités de formation et d'inflammation d'une ATEX doivent être évaluées.

En ce qui concerne la probabilité de formation d'une ATEX, il est possible de l'apprécier en s'appuyant sur la définition des emplacements où des ATEX peuvent se former.

#### 4.3.1.1 LA MAITRISE DES RISQUES, UNE DEMARCHE GLOBALE

La prise en compte du risque explosion s'inscrit dans la démarche globale de prévention des risques d'un établissement. Ceci implique nécessairement l'implication et l'investissement de l'employeur dans cette démarche et l'association des représentatives du personnel (CHSCT, délégués du personnel, ...), conformément au principe de participation.

Un autre aspect primordial est la prise en compte du retour d'expérience des incidents et accidents qui se sont produits dans l'établissement concerné. En particulier, toutes les situations au cours desquelles la formation d'une atmosphère explosive a pu être repérée ou est soupçonnée doivent être examinées ainsi que leurs circonstances et les conséquences qu'elles ont entraînées, qu'il s'agisse de situations de fonctionnement normal ou de dysfonctionnement et qu'il se soit produit une inflammation ou non.

C'est pourquoi la contribution de toutes les personnes qui ont une bonne connaissance de l'installation étudiée, tel que le personnel d'exploitation, de maintenance, du service chargé de la sécurité, ..., se révèle souvent précieuse.

Le tableau 23 ci-dessous présente l'ensemble de la démarche globale de maîtrise des risques associés aux ATEX, définie conjointement avec l'INRS [79].

##### 1) Analyse fonctionnelle

- Découpage de l'établissement en unités de travail
- Recensement des équipements et des phases du procédé

##### 2) Prise en compte des mesures de sécurité existantes

- Nature de ces mesures
- Pérennité, efficacité et maîtrise

##### 3) Evaluation de la probabilité de formation des ATEX

- Identification des emplacements dangereux
- Dimensionnement et classement des zones à risque de formation d'ATEX

##### 4) Evaluation de la probabilité d'inflammation de chaque ATEX potentielle identifiée

- Exemple de critères :
  - Possible en fonctionnement normal
  - Possible en cas de dysfonctionnement
  - Possible en cas de dysfonctionnement rare

<p><b>5) Evaluation de la gravité du risque d'explosion</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposition des travailleurs aux effets, exemples de critères : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposition en permanence ou d'un nombre important</li> <li>• Exposition peu fréquente et de peu de travailleurs</li> <li>• Pas de travailleurs exposés</li> </ul> </li> <li>• Protection des installations contre les effets, exemple de critères : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Installation de volume important non protégée</li> <li>• Installation de petit volume non protégée</li> <li>• Installation efficacement protégée</li> </ul> </li> </ul> <p><b>6) Identification des mesures complémentaires à prévoir</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Nature de ces mesures</li> <li>• Suivi de leur mise en œuvre (responsable, échéances, ...)</li> </ul> <p><b>7) Réévaluation du risque après prise en compte des mesures complémentaires</b></p>
--

*Tableau 23 : Démarche globale de maîtrise des risques associés aux ATEX, définie conjointement avec l'INRS*

#### 4.3.1.2 EVALUATION ET MAITRISE DU RISQUE DE FORMATION ET D'EXPLOSION D'ATEX, LE CŒUR DE LA DEMARCHE

Les points importants de l'évaluation et de la maîtrise des risques de formation et d'explosion d'ATEX apparaissent sous forme de questions dans le tableau 24 ci-dessous.

<p><b>Questions importantes pour l'évaluation et la réduction des risques associés aux ATEX :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Quelles sont les possibilités de formation d'une ATEX ? (dans quels emplacements et dans quelles conditions ?)</li> <li>• Existe-t-il une possibilité de substituer le produit combustible par un produit non combustible ?</li> <li>• A quel classement de zone ATEX conditions correspondent-elles ?</li> <li>• Quelles sont les sources d'inflammation possibles de ces ATEX ?</li> <li>• Quels seraient les effets de l'inflammation de ces ATEX ? (destruction ou non des équipements, blessures possibles des personnes ... ?)</li> <li>• Quelles mesures de prévention peut-on envisager ?</li> <li>• Quelles mesures de protection peuvent être appliquées ?</li> </ul>
--

*Tableau 24 : Liste de questions importantes pour l'évaluation et la réduction des risques associés aux ATEX*

A travers plusieurs exemples, les différentes étapes de l'évaluation des risques d'explosion sont détaillées ci-dessous.

1. Identification des situations où des ATEX sont susceptibles de se former, dans des conditions normales ou anormales de fonctionnement des installations, et prise en compte de ces situations en fonction de la probabilité estimée qu'elles pourront se présenter,
2. Évaluation de l'emplacement et du volume des ATEX identifiées, puis classement en zones des emplacements dangereux,



3. Recherche des sources d'inflammation possibles des ATEX, et prise en compte de la probabilité que ces sources d'inflammation soient actives,
4. Evaluation des effets consécutifs à l'inflammation des ATEX,
5. Définition des mesures de prévention et de protection, de nature technique ou organisationnelle, qui sont nécessaires pour réduire les risques d'explosion d'ATEX. Ceci concerne en particulier les critères de sélection des appareils et des systèmes de protection utilisés dans les zones définies à l'étape 2.

#### 4.3.1.2.1 IDENTIFICATION DES SITUATIONS OU DES ATEX SONT SUSCEPTIBLES DE SE FORMER

En tenant compte de la nature des produits mis en œuvre (gaz, liquide, vapeur ou solide pulvérulent inflammables), des installations et des procédés exploités, il s'agit d'identifier toutes les situations dans lesquelles une ATEX peut se former, que ce soit en fonctionnement normal ou anormal des installations.

L'analyse des situations industrielles conduit à distinguer les deux cas suivants :

- la formation d'une ATEX à l'intérieur des équipements,
- la formation d'une ATEX à l'extérieur des équipements, dans l'air ambiant des lieux de travail et donc éventuellement à proximité de postes de travail.

Le premier cas peut correspondre à un fonctionnement normal ou anormal des installations, tandis que le second cas correspond le plus souvent à un fonctionnement anormal.

Pour évaluer la possibilité de former une ATEX, il est nécessaire de prendre en compte certaines caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des produits mis en œuvre. Celles-ci sont rappelées dans les tableaux 25 et 26 suivants. Le tableau 25 rappelle également les données physico-chimiques exigées par la réglementation relative à la classification des substances et mélanges dangereux. En revanche, aucune des caractéristiques du tableau 26 ne sont prises en compte par la classification réglementaire des substances et mélanges dangereux.

Les caractéristiques des gaz et liquides sont répertoriées dans de nombreuses références bibliographiques et souvent accessibles en ligne. On peut citer la brochure ED 911 de l'INRS [142] et le recueil de données [34] du PTB. En revanche, dans le cas des poussières, peu de données sont disponibles. Par ailleurs, il est nécessaire de bien vérifier que les informations correspondent bien au produit mis en œuvre (nature du produit, granulométrie, état d'oxydation en surface, taux d'humidité, ...). Les caractéristiques de certaines poussières sont données dans la brochure ED 944 de l'INRS [143]. Enfin, on peut également citer la base de données CARATEX [144] en ligne sur le site de l'INRS.

Dans le cas des gaz et vapeurs comme dans celui des poussières, il est possible de déterminer expérimentalement ces caractéristiques selon les normes et protocoles expérimentaux décrits dans le chapitre du présent mémoire consacré à la caractérisation du risque de formation et d'inflammation d'ATEX associé à la mise en œuvre de produits combustibles.

<b>Nature du produit :</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nature chimique</li> <li>• Masse molaire</li> <li>• Densité</li> <li>• Tension de vapeur</li> </ul>	
<b>Caractéristiques utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX :</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Limites d'inflammabilité (LIE-LSE) ←</li> <li>• Température d'ébullition ←</li> <li>• Point d'éclair ←</li> <li>• Concentration limite en oxygène (CLO)</li> </ul>	<div style="border: 1px solid black; background-color: #f9cb9c; padding: 2px;"> <p>Critères de classification des gaz inflammables (règlement CLP [2] et transport de marchandises dangereuses [7])</p> </div> <div style="border: 1px solid black; background-color: #f9cb9c; padding: 2px; margin-top: 5px;"> <p>Critères de classification des liquides inflammables (règlement CLP [2] et transport de marchandises dangereuses [7])</p> </div>

*Tableau 25 : Caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des gaz et des liquides utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX*

<b>Nature du produit :</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nature chimique</li> <li>• Granulométrie</li> <li>• Taux d'humidité</li> <li>• Densité</li> </ul>	
<b>Caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX :</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aptitude à former des ATEX lors de la mise en suspension dans l'air ?</li> <li>• Eventuellement, limite d'explosivité (LIE)</li> </ul>	

*Tableau 26 : Caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des produits pulvérulents utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX*

#### 4.3.1.2.2 ÉVALUATION DE L'EMPLACEMENT ET DU VOLUME DES ATEX

Afin de pouvoir aboutir à une évaluation aussi précise que possible du volume des ATEX susceptibles de se former, il est essentiel de prendre en compte les phénomènes physiques qui sont à l'origine de la formation de ces ATEX, comme l'illustrent les trois exemples présentés ci-après.

Ces exemples considèrent successivement le cas d'une ATEX générée par une fuite de gaz inflammable, par un épandage de liquide inflammable et par la mise en suspension d'un dépôt de solide pulvérulent inflammable.

#### 4.3.1.2.2.1 FORMATION D'UNE ATEX PAR DECHARGE DANS L'AIR, A TRAVERS UN ORIFICE DE FUITE, D'UN GAZ INFLAMMABLE CONTENU SOUS PRESSION DANS UN CONFINEMENT

Le volume de l'ATEX formée est fonction des paramètres suivants :

- la nature du gaz déchargé,
- la pression du gaz dans le confinement,
- la forme et la section de l'orifice de fuite.

Les hypothèses relatives à la forme et à la section de l'orifice de fuite doivent s'appuyer sur l'expérience acquise en ce qui concerne les accidents ou les incidents qui se sont produits dans les installations étudiées ou dans des installations similaires.

Selon que la pression du gaz en amont de la fuite est inférieure ou supérieure à la pression d'écoulement critique (voisine de deux bars absolus), le gaz est déchargé sous la forme d'un jet respectivement subsonique ou supercritique.

Dans le cas des jets subsoniques déchargés sous une pression très voisine de la pression atmosphérique, le mélange du gaz dans l'air a lieu essentiellement par diffusion et est influencé par :

- la densité du gaz par rapport à l'air : les gaz lourds ont tendance à se disperser en partie basse, alors que les gaz plus légers que l'air se retrouveront plutôt en partie haute. La densité dépend de la nature du gaz mais également de sa température, un gaz très froid ayant naturellement tendance à s'écouler vers le sol,
- les mouvements de l'air à proximité de la fuite et les obstacles rencontrés par le jet. Dans des conditions très calmes, il peut y avoir accumulation de gaz au point de fuite.

En revanche, pour les jets supercritiques et aussi pour les jets subsoniques correspondant aux pressions les plus proches de la pression critique, le mélange du gaz avec l'air a lieu dans les tourbillons du jet :

- en milieu ouvert, un jet stationnaire s'établit rapidement et le volume de l'ATEX formée reste constant,
- au contraire, en espace confiné, le volume de l'ATEX formée augmente de façon continue, à une vitesse qui dépend du débit de fuite et du volume du confinement.

Dans le cas des jets subsoniques turbulents comme dans celui des jets supercritiques, des modèles permettent de calculer les conditions aérodynamiques du jet et les caractéristiques géométriques de la zone où se forme l'ATEX par mélange de l'air et du gaz déchargé, à partir des hypothèses suivantes :

- la nature du gaz déchargé et sa pression dans le confinement, de même que la forme de la section de l'orifice de fuite sont définies ;
- le jet est déchargé en champ libre, c'est-à-dire sans obstacle et dans des conditions telles que c'est de l'air exempt de gaz qui est entraîné dans le jet de gaz.

A titre d'exemple, les caractéristiques de forme l'ATEX résultant du mélange de l'hydrogène avec l'air dans le cas d'une fuite d'hydrogène déchargé en champ libre à travers un orifice circulaire de 0,5 mm de diamètre à partir d'une canalisation sous 3 bars rel., lorsque la pression du gaz dans la canalisation reste constante, sont représentées sur la figure 45 ci-dessous.

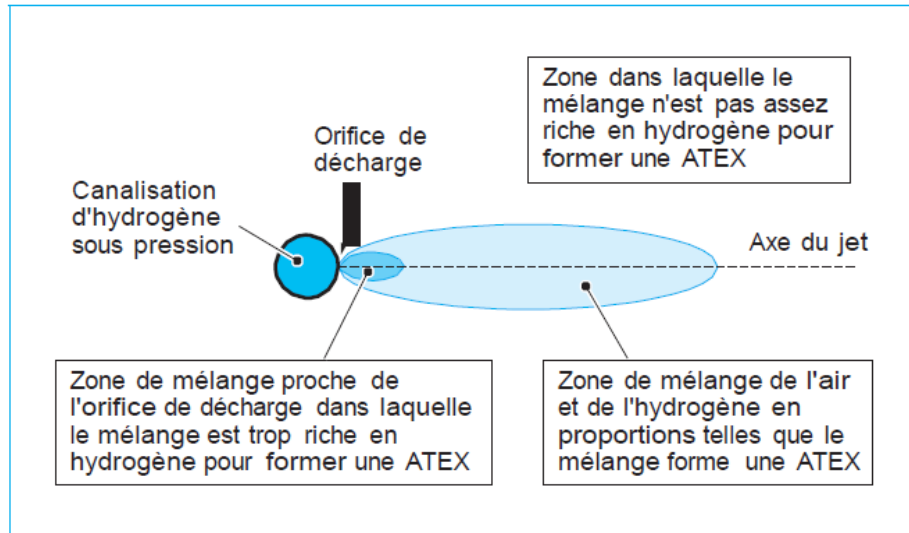


Figure 45 : Schéma en coupe de l'allure et de la localisation des zones de mélange de l'hydrogène et de l'air (source [136])

Compte tenu de l'énergie cinétique du gaz déchargé, le volume et la forme de l'ATEX générée ne dépendent, ni des conditions de vent au voisinage de l'orifice de fuite, ni du fait que la densité de l'hydrogène est nettement inférieure à celle de l'air.

La dilution du gaz par l'air entraîné est continue et il ne se produit, ni accumulation de gaz, ni augmentation du volume de l'ATEX au cours de la fuite. Si la section de l'orifice est suffisamment petite, il n'y a pas de décroissance rapide de la pression au cours de la fuite, ni donc du volume de l'ATEX formée et ce volume est indépendant du temps.

La zone dans laquelle une ATEX est présente est un volume de révolution ayant la forme d'un fuseau allongé et ayant comme axe de révolution la perpendiculaire au plan de l'orifice de fuite. La concentration en hydrogène sur cet axe décroît selon une fonction hyperbolique.

Les caractéristiques remarquables de l'ATEX générée par la fuite d'hydrogène considérée ont été calculées avec le code EXPLOJET [145] :

- le point de l'axe pour lequel la concentration en hydrogène est égale à la limite inférieure d'explosivité (LIE), soit 4 % vol., est situé à 30 cm de l'orifice de fuite,
- le point le plus éloigné de l'axe du jet, dans un plan perpendiculaire à cet axe, pour lequel la concentration du mélange air- hydrogène est égale à la LIE, est situé à 2 cm de l'axe,
- le volume de la zone dans laquelle une ATEX est présente est voisin de 23 cm<sup>3</sup>.

#### 4.3.1.2.2 FORMATION D'UNE ATEX PAR EPANDAGE D'UN LIQUIDE INFLAMMABLE SUR LE SOL, SOUS FORME D'UNE FLAQUE

Dans ce cas, l'ATEX se forme consécutivement aux trois phénomènes suivants :

- l'évaporation du liquide, d'autant plus rapide que le liquide est plus volatil à la température où il se trouve,
- la diffusion dans l'air de la vapeur inflammable (seul phénomène en cause dans le déplacement de cette vapeur si l'air au-dessus de la flaque est parfaitement calme),
- l'entraînement de la vapeur inflammable du fait du mouvement de l'air, naturel ou occasionné par une ventilation forcée, à la surface de la flaque.

Le volume de l'ATEX formée dépend des principaux paramètres suivants :

- les caractéristiques du liquide, à savoir sa composition, sa LIE et sa volatilité à la température où il se trouve,
- les dimensions de la flaque,
- la vitesse de l'air à la surface de la flaque.

L'INERIS a effectué en 2006, en collaboration avec l'INRS, une étude expérimentale [29] relative à la détermination simultanée de la vitesse d'évaporation de solvants inflammables courants et des concentrations atteintes dans l'atmosphère, pour des valeurs de vitesses d'air représentatives de celles rencontrées sur des lieux de travail. Cette étude a porté sur l'éthanol, l'acétone et le n-heptane et a permis d'établir la relation entre le débit d'évaporation du liquide et les caractéristiques du liquide, la surface de la flaque, et la vitesse de l'air.

Les mesures de concentration en vapeurs inflammables à proximité de la flaque ont montré que dans le cas du liquide le plus volatil uniquement, soit l'acétone, une ATEX de volume inférieur à 1 L se forme sous le vent à proximité de la flaque, pour des vitesses d'air supérieures à 1 m/s.

Dans le cas d'une flaque d'éthanol à 20 °C, de 1 m<sup>2</sup> de surface, répandue sur le sol et soumise à un vent horizontal de vitesse égale à 1 m/s, l'utilisation du modèle décrit ci-dessus permet de calculer le débit d'évaporation de l'éthanol à 1,3 kg/h, soit 0,65 m<sup>3</sup>/h. Le volume de l'ATEX en résultant peut être estimé à quelques dm<sup>3</sup>.

Le point le plus éloigné de la flaque où la concentration de l'ATEX est égale à la LIE est peu éloigné du bord de la flaque.

D'autres codes de calculs, dont certains sont disponibles sur le marché, permettent d'obtenir ce type de résultats.

#### 4.3.1.2.2.3 FORMATION D'UNE ATEX PAR MISE EN SUSPENSION DANS L'AIR D'UN DEPOT SOLIDE PULVERULENT INFLAMMABLE (EXEMPLE 3)

Une ATEX peut se former par mise en suspension dans l'air d'un dépôt de solide pulvérulent :

- soit à l'intérieur d'une installation, au cours de l'exploitation d'un procédé (broyage, dépoussiérage...),
- soit à l'extérieur d'une installation, si ce solide s'est déposé sur des surfaces horizontales et s'il est soulevé par un mouvement d'air.

Dans le cas de la mise en suspension accidentelle d'un dépôt de solide pulvérulent combustible déposé sur des surfaces horizontales, compte tenu de la valeur moyenne de la LIE des solides pulvérulents, soit environ  $50 \text{ g/m}^3$ , on calcule que, si le dépôt est uniformément réparti sur une surface de  $1 \text{ m}^2$ , il suffit qu'il soit de très faible épaisseur (une fraction de millimètre seulement) pour former une ATEX de  $1 \text{ m}^3$ , lorsqu'il est mis en suspension dans l'air dans des conditions de mélange homogène.

Ceci met en évidence le fait que tout dépôt de solide pulvérulent inflammable est une source potentielle d'ATEX et doit être considéré comme dangereux, dès lors que l'on identifie des conditions susceptibles de mettre ce dépôt en suspension.

Le volume de l'ATEX résultant de sa mise en suspension dans un local d'exploitation est difficile à évaluer précisément, et dépend davantage de l'intensité du flux d'air qui soulèvera le dépôt, et donc de la surface concernée par ce flux, que de l'épaisseur du dépôt.

Pour autant, on adopte en général une position conservatrice en considérant que dès lors qu'un dépôt de pulvérulent inflammable est présent dans un local, une ATEX est susceptible de se former en cas de dysfonctionnement dans l'ensemble du volume de ce local.

#### 4.3.1.2.3 CLASSEMENT EN ZONES DES EMPLACEMENTS OU DES ATEX DANGEREUSES PEUVENT SE FORMER

Les étapes précédentes ont permis d'identifier les ATEX susceptibles de se former. Selon l'article R. 4227-50 du Code du travail, les emplacements dans lesquels des ATEX peuvent se présenter sont subdivisés en zones. Les prescriptions minimales visant à assurer la protection des travailleurs doivent être appliquées dans ces emplacements. Six zones dangereuses sont définies par l'arrêté du 8 juillet 2003, en fonction de l'état du produit inflammable et de la probabilité et de la durée de présence de l'ATEX (cf. tableau 19).

Selon ces définitions, la fréquence de formation d'une ATEX est plus grande dans une zone 0 ou 20 que dans une zone 1 ou 21. De même, la formation d'une ATEX dans une zone 2 ou 22 n'ayant lieu qu'en cas de dysfonctionnement, elle est moins fréquente que la formation d'une ATEX dans une zone 1 ou 21.

Il n'est pas nécessaire d'identifier un emplacement dangereux, et donc de définir une zone ATEX, si le volume de l'ATEX identifiée est suffisamment faible pour que les effets en cas d'inflammation soient négligeables. Par exemple, on n'identifie pas d'emplacement dangereux à l'intérieur d'un flacon de liquide inflammable.

En pratique, le guide européen de bonnes pratiques [134] suggère notamment les repères suivants :

- une atmosphère explosive de plus de dix litres présente en quantité constante dans des locaux fermés est toujours considérée comme dangereuse, indépendamment des dimensions du local,
- les atmosphères explosives présentes dans un local fermé sont dangereuses lorsque les quantités sont supérieures à un dix millième de son volume.

Une fois les zones ATEX définies, comme prévu par l'article R. 4227-51 du code du travail, les accès aux emplacements dangereux devront être signalés par le pictogramme correspondant (cf. Fig. 38).

Comme le montrent les deux premiers cas exposés ci-dessus, dans le cas des gaz et des liquides, l'utilisation de modèles mathématiques simples permet de définir l'emplacement et le volume de l'ATEX résultant de la décharge dans l'air ambiant d'un gaz inflammable contenu dans un confinement sous pression ou de l'épandage d'un liquide inflammable. Dans ces deux cas, le volume de quelques cm<sup>3</sup> d'ATEX hydrogène/air et le volume de quelques dm<sup>3</sup> d'ATEX éthanol/air sont suffisamment faibles (sous réserve que le gaz soit déchargé à l'air libre ou dans un volume suffisamment grand) pour qu'il n'y ait pas lieu de considérer les emplacements correspondants comme dangereux ni donc de les classer en zones.

Au contraire, le volume d'ATEX qui se formerait dans le cas de la mise en suspension du dépôt de poussières décrit ci-dessus est suffisant pour classer l'emplacement en zone dangereuse. C'est même la totalité du local qui doit être classée, dès lors que la quantité du dépôt et l'intensité du flux d'air susceptible de le mettre en suspension permettent de supposer que l'ATEX formée occuperait la totalité du local. Quant au choix du type de zone à identifier (21 ou 22), il doit tenir compte à la fois du caractère normal ou anormal de la présence du dépôt et du caractère normal ou anormal du phénomène de mise en suspension.

Les types de dysfonctionnements à prendre en compte pour le classement en zone 2 ou 22 sont listés dans le tableau 27 suivant.

**Exemples de dysfonctionnements à prendre en compte :**

- déconnexion d'un flexible
- fuite au niveau d'un raccord
- ouverture de soupapes de pression/dépression ou de disques de rupture
- défaillance d'un système d'inertage (sauf si des précautions particulières sont prises pour assurer la disponibilité)
- défaillance d'un système de ventilation (sauf si des précautions particulières sont prises pour assurer la disponibilité)
- ...

*Tableau 27 : Types de dysfonctionnements à prendre en compte pour le classement en zone 2 ou 22*

#### 4.3.1.2.4 RECHERCHE DES SOURCES D'INFLAMMATION

La norme NF EN 1127-1 [35] identifie 13 sources d'inflammation. Bien que certaines d'entre elles soient plutôt rarement rencontrées (ondes électromagnétiques, foudre...), nombreuses sont celles qui sont susceptibles de se présenter fréquemment sur les sites industriels. Le fait qu'une source d'inflammation soit « active » et donc capable d'enflammer une ATEX dépend principalement de :

- l'énergie minimale d'inflammation (EMI) de l'ATEX considérée, en comparaison de la quantité maximale d'énergie susceptible d'être libérée par la source 'inflammation. C'est ainsi que certains phénomènes de décharge électrostatique peuvent constituer une source d'inflammation active pour les ATEX ayant une valeur d'EMI faible, comme c'est le cas des ATEX gazeuses, mais pas pour des ATEX ayant une valeur d'EMI élevée, par exemple dans le cas d'ATEX constituées de pulvérulents de forte granulométrie ou difficilement oxydables,
- la température d'auto-inflammation (TAI), pour les ATEX gazeuses, ou la température minimale d'inflammation (TMI) en nuage et en couche, pour les ATEX poussiéreuses. En effet, une surface chaude dont la température est suffisante peut enflammer une ATEX.

En ce qui concerne la prise en compte de la probabilité qu'une source d'inflammation soit active, il est possible de l'apprécier de façon qualitative, en tenant compte :

- de la nature des différentes sources d'inflammation possibles mises en évidence au cours de l'étape d'identification des dangers, (appareils électriques ou non-électriques, phénomène électrostatique avec implication éventuelle de l'opérateur...),
- de la plausibilité d'occurrence de chaque source, en particulier d'après le retour d'expérience d'explosions accidentelles, ou de l'expérience tirée de situations analogues dans lesquelles une inflammation a effectivement été observée,
- de la fréquence d'apparition des circonstances, normales ou anormales, dans lesquelles les sources d'inflammation les plus probables se manifestent.

#### 4.3.1.2.5 ÉVALUATION DES EFFETS CONSECUTIFS A L'INFLAMMATION

Les effets résultant de l'inflammation d'une ATEX sont de deux natures distinctes :

- effets thermiques liés à la production de gaz de combustion à la température de la flamme,
- effets mécaniques qui sont liés à l'expansion des gaz de combustion et qui dépendent du degré de confinement de l'ATEX (en milieu encombré ou partiellement confiné, l'explosion produit une onde de pression aérienne qui peut elle-même induire la projection de débris).



#### 4.3.1.2.5.1 INFLUENCE DU VOLUME D'UNE ATEX SUR L'INTENSITE DES EFFETS PRODUITS

La zone d'influence des effets thermiques de l'explosion d'une ATEX peut être considérée comme la zone occupée par les gaz de combustion en fin d'explosion. Elle est d'autant plus grande que le volume de l'ATEX est grand et, compte tenu de l'expansion des gaz brûlés, elle peut atteindre au maximum dix fois le volume initial de l'ATEX.

La pression de crête de l'onde aérienne produite par l'explosion d'une ATEX en milieu non-confiné est négligeable. Au contraire, en milieu encombré, l'onde de pression aérienne est d'autant plus intense que le volume de cette ATEX est grand.

Enfin, en espace confiné, la possibilité de rupture d'un confinement sous l'effet de la surpression produite par l'explosion d'une ATEX interne, et donc la possibilité que des débris du confinement soient projetés, est indépendante du volume du confinement en première approximation.

#### 4.3.1.2.5.2 DANGEROUSITE DES EFFETS PRODUITS SUR LES PERSONNES

Les effets produits sur une personne par l'explosion d'une ATEX sont d'autant plus importants que cette personne se trouve à proximité de l'ATEX :

- une personne qui se trouverait dans la zone occupée par les gaz de combustion serait gravement brûlée, mais elle ne serait pas touchée par ces brûlures si elle se trouvait en-dehors de cette zone,
- une personne exposée aux effets mécaniques d'une explosion pourrait être renversée, si l'onde aérienne qui l'atteint est caractérisée par une pression de crête d'au moins 50 à 100 mbar, ou blessée par la projection de débris.

Toute ATEX dont l'explosion expose une personne à un risque de blessure, même légère, doit être considérée comme dangereuse et des mesures de prévention et/ou de protection doivent être mises en œuvre.

#### 4.3.1.2.6 REDUCTION DU RISQUE D'EXPLOSION

L'article R. 4227-44 du Code du travail prévoit que l'employeur prenne les mesures techniques et organisationnelles nécessaires pour assurer la prévention des explosions et la protection contre celles-ci, sur la base de trois principes par ordre de priorité décroissante.

Le tableau 28 ci-dessous liste quelques exemples fréquents de mesures techniques de prévention et de protection.

<p><b>1. <u>Éviter la formation des ATEX</u></b></p> <p><b>Actions sur le combustible :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Substitution du produit par un produit non ou moins combustible</li> <li>• Ventilation des locaux (vapeurs/gaz)</li> <li>• Aspiration à la source (vapeurs/gaz/pulvérulents)</li> <li>• Fermeture des récipients (vapeurs/gaz)</li> <li>• Conservation à une température inférieure à la température limite inférieure d'explosivité (vapeurs)</li> <li>• Mise en place de bacs de rétention (vapeurs)</li> <li>• Nettoyage régulier des installations (pulvérulents)</li> </ul> <p><b>Action sur le comburant :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inertage</li> </ul> <p><b>2. <u>Éviter l'inflammation des ATEX formées</u></b></p> <p><b>Action sur les sources d'inflammation potentielles :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Choix des équipements électriques, mécaniques et électromagnétiques (cf. tableau 20)</li> <li>• Maîtrise des décharges électrostatiques (équipotentialités et mises à la terre)</li> </ul> <p><b>3. <u>Atténuer les effets des explosions des ATEX formées</u></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Résistance des appareils à la pression maximale d'explosion</li> <li>• Événements d'explosion</li> <li>• Suppression d'explosion</li> <li>• Arrête flammes</li> <li>• Isolation (découplage) des installations</li> </ul>
---

*Tableau 28 : Quelques mesures de nature technique courantes de prévention des explosions et de protection contre les effets des explosions*

Enfin, les mesures de nature organisationnelle destinées à réduire les risques d'explosion peuvent porter sur les aspects suivants :

- formation des opérateurs au risque d'explosion,
- respect des procédures relatives au permis de feu et à l'intervention des entreprises extérieures,
- entretien et maintenance préventive des équipements dont la dérive peut accroître les risques d'explosion, ce point comprenant en particulier :
  - le nettoyage des locaux,
  - la vérification régulière de la continuité électrique des équipements,
  - la détection des efforts anormaux des moteurs, précurseurs d'échauffement.

#### 4.3.1.2.7 ÉVALUATION DE LA CRITICITE DU RISQUE D'EXPLOSION

Une fois que les risques d'explosion ont été évalués pour chacune des ATEX susceptibles de se former, il peut être pertinent d'évaluer la criticité de ces risques afin de les hiérarchiser et de définir un ordre de priorité pour la mise en œuvre des mesures de réduction des risques.

Les probabilités de formation d'une ATEX d'une part et d'inflammation de cette ATEX d'autre part peuvent être combinées, afin d'évaluer l'indice global de fréquence de l'événement « inflammation de l'ATEX identifiée ». Cette combinaison peut être effectuée selon la grille du tableau 29, qui fournit un indice gradué de 1 (fréquence la plus faible) à 4 (fréquence la plus élevée).

Source d'inflammation	Classement en zones		
	Zone 0 ou 20	Zone 1 ou 21	Zone 2 ou 22
Possible, y compris en fonctionnement normal des installations	4	3	2
Rare en fonctionnement normal des installations mais possible en cas de dysfonctionnement	3	2	1
Très rare en fonctionnement normal des installations et rare en cas de dysfonctionnement	2	1	1

(1) De la fréquence la plus faible à la fréquence la plus élevée : 1 à 4.

*Tableau 29 : Grille d'évaluation de l'indice de fréquence de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136])*

Il s'agit ensuite d'apprécier l'étendue des conséquences prévisibles de cet événement. Pour ce faire, il est possible d'effectuer une cotation en gravité, comme l'indique le tableau 30.

Niveau de gravité	3	2	1
Étendue des conséquences	Effets catastrophiques	Effets dommageables pour les travailleurs	Aucun effet dommageable pour les travailleurs (cas d'une installation convenablement protégée)

*Tableau 30 : Grille d'évaluation de l'indice de gravité de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136])*

L'aboutissement de la démarche consiste à évaluer la criticité de l'événement « inflammation de l'ATEX identifiée », autrement dit son niveau de risque global, en fonction de ses indices de fréquence et de gravité : l'indice de criticité peut être gradué de 1 (risque le plus faible) à 6 (risque le plus élevé) d'après la grille du tableau 31.

Les indices de criticité les plus élevés caractérisent un événement « inflammation de l'ATEX identifiée » dont la probabilité d'occurrence et les conséquences sont significatives. Le niveau de criticité contribue à la définition des priorités d'action pour la réduction du risque correspondant.

Indice de gravité	Indice de fréquence			
	4	3	2	1
3	6	5	4	3
2	5	4	3	2
1	4	3	2	1

(1) Du risque le plus faible au risque le plus élevé : 1 à 6.

*Tableau 31 : Grille d'évaluation de la criticité de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136])*

Il est important de noter que les grilles des tableaux 29 à 31 sont présentées à titre d'exemple, en particulier en ce qui concerne le nombre de niveaux possibles pour les cotations de la fréquence (4 niveaux), de la gravité (3 niveaux) et de la criticité (6 niveaux) de l'évènement redouté d'une part et la définition de ces niveaux d'autre part. Ces grilles doivent nécessairement être définies au regard de celles mises en œuvre, le cas échéant, à l'occasion de l'évaluation des risques professionnels requise par l'article R. 4121-1 du Code du travail. En effet, il est primordial que les grilles soient homogènes entre elles et que les évaluations résultant de ces différentes démarches soient cohérentes, comme le prévoit l'article R. 4227-47 du Code du travail.

Comme l'indique l'article R. 4227-45 du code du travail, les mesures de prévention et de protection contre les explosions peuvent être combinées entre elles et doivent faire l'objet d'un réexamen périodique et à chaque fois que se produisent des changements importants dans les conditions d'exécution du travail.

C'est pourquoi il est particulièrement important, à l'issue du choix des mesures de prévention et de protection, de procéder à une nouvelle évaluation des risques afin de vérifier que ces modifications n'engendrent pas une nouvelle situation de danger dans l'installation étudiée.

Enfin, à l'issue de la prise en compte des mesures de prévention et de protection, il est possible que le classement en zone ATEX initialement défini doive être modifié, car les conditions de formation des ATEX, leur probabilité ou encore leur volume ont été modifiées.

#### 4.3.1.3 DISCUSSION

La méthode proposée résulte d'un compromis entre la profondeur et la précision de l'évaluation des risques d'une part, et la complexité de sa mise en œuvre d'autre part.

L'évaluation des risques d'explosion d'ATEX identifiés tient compte de facteurs tels que la fréquence et la durée de présence d'une atmosphère explosive, la probabilité d'occurrence d'une source d'inflammation active ainsi que la gravité des effets attendus. D'autres aspects pourraient également être considérés, comme par exemple le caractère détectable ou non de la situation dangereuse redoutée, la fréquence d'exposition au danger, ou encore le nombre de personnes exposées. Cependant, la prise en compte de ces critères dans les grilles de cotation augmenterait de façon certaine la complexité de la méthode, et la rendrait sans doute inapplicable dans la pratique.

Par ailleurs, outre l'étape de cotation du risque d'explosion, la fidélité et la résolution de l'ensemble de l'évaluation des risques sont liées notamment au degré de réflexion sur le facteur humain et l'organisation de l'établissement étudié d'une part, et sur la fiabilité des mesures de prévention et de protection existantes d'autre part. Cependant, ces aspects n'étant souvent connus que de manière imprécise et incomplète, la méthode d'évaluation des risques ne peut pas prévoir leur étude de façon trop contraignante, et se limite à proposer l'examen de ces différents aspects.

Enfin, en ce qui concerne l'utilisation de la cotation de la probabilité, de la gravité et de la criticité, il convient de noter que l'expérience a montré que celles-ci ne sont pas toujours mises en œuvre. En effet, l'évaluation des risques d'explosion d'ATEX peut rester qualitative. Ceci permet toutefois de conduire à l'identification et à la hiérarchisation des risques d'explosion d'ATEX et à la proposition de mesures de prévention et de protection complémentaires prioritaires. Dans d'autres cas cependant, l'employeur concerné a demandé expressément l'utilisation d'une méthode semi-quantitative. Les critères des tableaux 29 à 31 doivent dans ce cas être adaptés aux critères habituellement utilisés dans chaque établissement.

### **4.3.2 REDUCTION DES RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION ASSOCIES A LA MISE EN BALLE DES EMBALLAGES METALLIQUES CONTENANT DES GENERATEURS D'AEROSOLS**

Suite à une sollicitation de l'organisme chargé de développer la filière de recyclage des déchets ménagers, qui faisait face à des incidents récurrents dans les presses de mise en balle de l'aluminium, les risques d'explosion associés à ce procédé ont été évalués. Ce travail a fait l'objet d'une communication à un congrès [146].

Les générateurs d'aérosols contenant des produits de consommation courante (produits cosmétiques, insecticides, ...) sont pris en charge en France dans les filières de recyclage des déchets d'emballages ménagers en aluminium et en acier. Ceci nécessite le stockage et la mise en balle de ces emballages par compaction dans une presse. Cette dernière opération conduit à la perforation des générateurs d'aérosols usagés et à l'expulsion de leur contenu gazeux et/ou liquide résiduel, fréquemment composés de gaz inflammables liquéfiés et de liquides inflammables. Au cours des dernières années, la recrudescence des incendies et explosions rapportés par les centres de tri de déchets a justifié une identification et une évaluation des risques d'incendie et d'explosion associés à la mise en balle de générateurs d'aérosols usagés. L'analyse du procédé industriel, des produits qui y sont mis en œuvre et du retour d'expérience a permis d'identifier trois types de scénarios dangereux : l'inflammation d'une ATEX, le BLEVE d'un générateur d'aérosol, ainsi que le feu de flaque de liquide inflammable. Dans chaque cas, les effets potentiels ont été quantifiés. Enfin, des mesures techniques et organisationnelles de réduction des risques applicables aux centres de tri de déchets ont été formulées, afin de réduire l'occurrence de ces événements et d'en atténuer leurs effets.

#### **4.3.2.1 CONTEXTE**

Les produits conditionnés sous forme d'aérosols sont principalement constitués de mousses, de gels de rasage, de produits d'hygiène corporelle et de produits d'entretien domestique ou automobile [147]. Ils contiennent [148] :

- une base liquide contenant les produits actifs en solution dans un solvant tel que l'alcool éthylique, un solvant aromatique, l'eau, etc.,
- un gaz assurant la propulsion du produit. Il s'agit souvent de gaz de pétrole liquéfiés (GPL) (iso-butane, butane et/ou propane) ou encore de diméthyléther, qui ont remplacé les chloro-fluoro-carbones (CFC) ininflammables mais favorisant la déplétion de la couche d'ozone stratosphérique.

Les tableaux 32 et 33 ci-dessous rassemblent quelques caractéristiques relatives aux risques d'incendie et d'explosion des gaz propulseurs et des solvants fréquemment contenus dans les générateurs d'aérosols.

	Butane	Isobutane	Propane	Diméthyléther
N° CAS	106-97-8	75-28-5	74-98-6	115-10-6
Point d'éclair (°C)	- 73,9	- 82,8	- 104	- 41
Température d'auto-inflammation (°C)	525	477	535	350
Energie minimale d'inflammation (mJ)	Non disponible	Non disponible	0,30	Non disponible
Limites d'inflammabilité (% vol. dans l'air)	1,8 – 8,8	1,8 – 8,4	2,4 – 9,3	3,4 – 26,7
Température d'ébullition à 1 bar (°C)	- 0,5	- 11,8	- 42	- 24,8
Densité des vapeurs (air = 1)	2,07	2,0	1,54	8,16
Chaleur de combustion (MJ/kg)	45,6	45,3	46,0	28,8

*Tableau 32 : Principales caractéristiques d'inflammabilité des gaz propulseurs (sources [147], [149] et [151])*

	Isopentane	Ethanol	Méthanol	Isopropanol
N° CAS	78-78-4	64-17-5	67-56-1	67-63-0
Point d'éclair (°C)	- 56,7	12,8	12	11,7
Température d'auto-inflammation (°C)	427	363	385	399
Energie minimale d'inflammation (mJ)	0,7	Non disponible	0,215	Non disponible
Limites d'inflammabilité (% vol. dans l'air)	1,4 – 8,3	3,3 – 19,0	6,0 – 36,5	2,3 – 12,7
Température d'ébullition à 1 bar (°C)	27,9	78,5	64,5	82,3
Densité des vapeurs (air = 1)	2,5	1,59	1,11	2,1
Chaleur de combustion (MJ/kg)	44,9	26,8	20	30,2

*Tableau 33 : Principales caractéristiques d'inflammabilité des solvants (sources [147] et [149])*

Les boîtiers de générateurs d'aérosol sont généralement métalliques, soit en fer blanc, soit en aluminium. Leur capacité varie de 150 mL à 1000 mL. Ce type de boîtier est normalement conçu pour résister à une pression interne maximale de l'ordre de 20 bar, cette pression étant définie plus précisément dans les textes réglementaires relatifs à ces produits.

Les aérosols sont soumis aux procédures de classification relatives aux aérosols inflammables s'ils contiennent un composant quelconque classé comme inflammable, au sens du règlement CLP :

- liquide dont le point d'éclair est inférieur ou égal à 93 °C,
- gaz inflammable,
- matière solide inflammable.

Les substances ou mélanges sont classés comme des aérosols inflammables en fonction des critères suivants :

- composition en substances inflammables,
- chaleur de combustion,

- éventuellement, résultats de l'essai d'inflammabilité des mousses (pour les mousses d'aérosols) et des essais de distance d'inflammation d'une part et d'inflammation dans un espace clos d'autre part (pour les aérosols vaporisés).

Ces méthodes sont décrites dans les Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses [7].

Le tableau 34 ci-dessous indique les éléments d'étiquetage prévu par le règlement CLP [2] pour la classe des aérosols inflammables.



Classification	Catégorie 1	Catégorie 2
Pictogrammes SGH		
Mention d'avertissement	Danger	Attention
Mention de danger	H222 : Aérosol extrêmement inflammable	H223 : Aérosol inflammable

Tableau 34 : Eléments d'étiquetage pour les aérosols inflammables (source [2])

Les générateurs d'aérosols consommés par les ménages sont généralement en acier ou en aluminium et sont considérés en France comme des déchets d'emballages. Le procédé de recyclage des déchets d'emballages ménagers nécessite plusieurs opérations comprenant la manutention, le stockage et la mise en balle dans une presse (cf. Fig. 46). Cette dernière opération conduit indirectement à la perforation des générateurs d'aérosols.



Figure 46 : Vue d'une presse de mise en balle de déchets ménagers en aluminium (photo INERIS)



Le flux de déchets est introduit dans la presse par une colonne d'alimentation et est progressivement comprimé par un piston horizontal. Une fois produite, la balle de déchets compactés est ligaturée avec un fil d'acier. La conception des chambres de compression de presse peuvent varier en fonction du fabricant. Cela pourrait influencer sur le risque de formation d'une ATEX dans la presse. En effet, une chambre de compression étanche aux gaz favorise le confinement des vapeurs inflammables à l'intérieur du système. En revanche, une chambre de compression fermée, mais perméable aux gaz à travers des parois latérales grillagées permet d'éviter l'accumulation de ces produits inflammables. En outre, les effets de la pression sont plus élevés dans le cas d'une chambre de compression étanche aux gaz.

Bien qu'ils soient mélangés avec de l'aluminium ou avec d'autres déchets en acier, la fraction des générateurs d'aérosols dans le mélange des déchets métalliques n'est pas négligeable. Par exemple, la proportion des générateurs d'aérosols dans les déchets en aluminium est d'environ 20 à 30% du poids total. Dans une balle de déchets d'aluminium de 1,5 m<sup>3</sup> comprimé à 330 kg/m<sup>3</sup>, le nombre estimé de générateurs d'aérosols est de 1600 [152].

Même lorsque le générateur d'aérosol est vidé par l'utilisateur, il contient encore une quantité résiduelle de composés inflammables. La masse résiduelle estimée correspond à un taux de remplissage de 2 % de la masse initiale [153] et [154]. De plus, il n'est pas rare de trouver dans les déchets des générateurs d'aérosols non vidés. C'est pourquoi le fonctionnement de la presse, et plus généralement le stockage et le traitement des déchets contenant des générateurs aérosols, génère des risques d'incendie et d'explosion qui doivent être étudiés afin de sécuriser le procédé.

#### 4.3.2.2 ANALYSE DU RETOUR D'EXPERIENCE

Une recherche des accidents concernant à la fois la notion de « déchet » et d' « aérosol » a été effectuée dans la base ARIA du BARPI [138].

Cette recherche a fourni 24 réponses entre 1994 et 2006, dont 18 ont été considérées comme pertinentes par rapport à l'activité étudiée. Toutefois, les recherches dans cette base de données ne peuvent être considérées comme exhaustives, du fait de la limitation de l'objet de la base aux cas d'accidents. En effet, les incidents rencontrés par les industriels ayant des conséquences très limitées n'y sont en général pas répertoriés. Ceci est confirmé par le fait que la majorité des incidents relatés sur les centres de tri visités ou contactés n'y apparaissent pas.

L'exploitation des résultats de cette recherche met en évidence une fréquence élevée d'incendies impliquant des stockages en vrac ou dans des bennes à déchets de générateurs d'aérosol, seuls ou mélangés avec d'autres déchets ménagers ou industriels (15 cas sur 18). Dans les trois derniers cas, il s'agit d'explosions directement causées par la compaction (1 cas) ou le broyage (2 cas) de déchets contenant des générateurs d'aérosol.

Dans les cas d'incendies relevés, la source d'inflammation est le plus souvent inconnue (11 cas sur 15). On note toutefois deux cas de réaction chimique exothermique entre des déchets industriels, un cas d'inflammation par point chaud lors du chargement d'un camion au moyen d'un godet et un cas d'acte de malveillance.

De façon plus générale, l'exploitation du retour d'expérience relatif aux accidents mettant en cause des générateurs d'aérosol durant leur fabrication et/ou leur stockage met en évidence [155] :

- une fréquence importante d'accidents survenus dans des stockages, tels que des entrepôts ou des magasins de détail,
- un amorçage de l'incendie souvent lié au percement d'un générateur puis à l'inflammation de la fuite de gaz en résultant,
- une propagation de l'incendie extrêmement rapide, favorisée par des projections de générateurs d'aérosol enflammés,
- des dégâts matériels importants, accompagnés parfois de conséquences humaines,
- généralement, l'occurrence d'incendies particulièrement difficiles à éteindre.

#### 4.3.2.3 POTENTIEL DE DANGER ASSOCIE A UN GENERATEUR D'AEROSOL

De nombreux incidents et accidents ont eu lieu sur de nombreux centres de tri des déchets en France. Les événements identifiés sont des feux de presse, à la sortie de balles de déchets, et les explosions dans la chambre de compression de presse. L'impact de ces événements a parfois été important. Des effets de pression ou la propagation de l'incendie aux installations voisines ont été rapportées.

Un générateur d'aérosol peut donner lieu à :

- une explosion d'ATEX formée par le mélange avec l'air du contenu gazeux de l'aérosol et/ou de l'évaporation dans l'air du liquide résiduel,
- un BLEVE. Le cas le plus défavorable est celui d'un générateur plein de liquide,
- l'incendie de la flaque formée par l'écoulement du liquide résiduel. Le cas le plus défavorable est encore une fois celui d'un générateur plein de liquide.

##### 4.3.2.3.1 FORMATION D'UNE ATEX DE GAZ OU VAPEUR INFLAMMABLE DANS L'AIR

Le caractère dangereux d'une ATEX doit être apprécié en fonction des effets que l'explosion de cette ATEX pourrait produire sur des personnes présentes à proximité.

En première approximation, on peut considérer que l'intensité de ces effets dépend du volume de l'ATEX. Pour apprécier le caractère dangereux d'une ATEX, il est donc essentiel d'évaluer son volume.

Le tableau 35 suivant rassemble le volume d'une ATEX à la LIE en fonction de la nature du combustible, pour les différents produits présents dans les générateurs d'aérosols.

Combustible	LIE (%)	Volume d'ATEX (mL) formée par mélange avec l'air à partir de :	
		230 mL de gaz (volume moyen des générateurs)	1000 mL de gaz (volume maximal des générateurs)
Butane	1,8	12,78	55,56
Isobutane	1,8	12,78	55,56
Propane	2,4	9,58	41,67
Diméthyléther	3,4	6,76	29,41
Isopentane	1,4	16,43	71,43
Ethanol	3,3	6,97	30,30
Méthanol	6,0	3,83	16,67
Isopropanol	2,3	10,00	43,48

*Tableau 35 : Calcul de volumes d'ATEX en fonction de la nature et de la quantité du combustible*

Le tableau 35 ci-dessus montre que dans la plupart des cas, le volume de gaz résiduel contenu dans un générateur d'aérosol vide est suffisant pour former une ATEX dangereuse lorsqu'il est mélangé à l'air, à une concentration égale à la LIE.

Le volume concerné par les effets thermiques irréversibles sur les personnes, induits par l'inflammation d'une ATEX à l'air libre, peut être majoré en multipliant par 10 le volume de l'ATEX initiale. Cet ordre de grandeur est issu de l'observation des effets des explosions d'ATEX sur les lieux de travail. Il ne peut toutefois pas être appliqué aux accidents majeurs tels que les UVCE, pour des nuages de volume important.

Cette approximation permet d'estimer le rayon maximal de la sphère des effets thermiques significatifs, en fonction du volume de combustible. Il est représenté sur les figures 47 et 48 suivantes, respectivement en fonction du volume de combustible sous forme de vapeur et sous forme liquide.

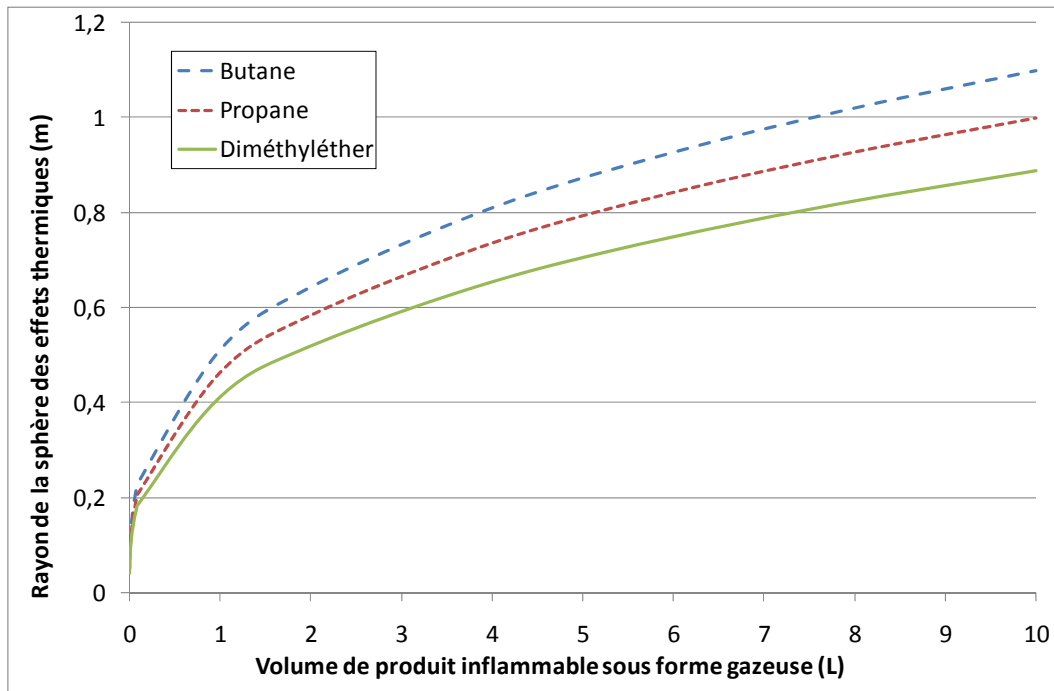


Figure 47 : Rayon maximal de la sphère des effets thermiques en fonction du volume de combustible sous forme liquide, lors de l'inflammation du mélange à la LIE

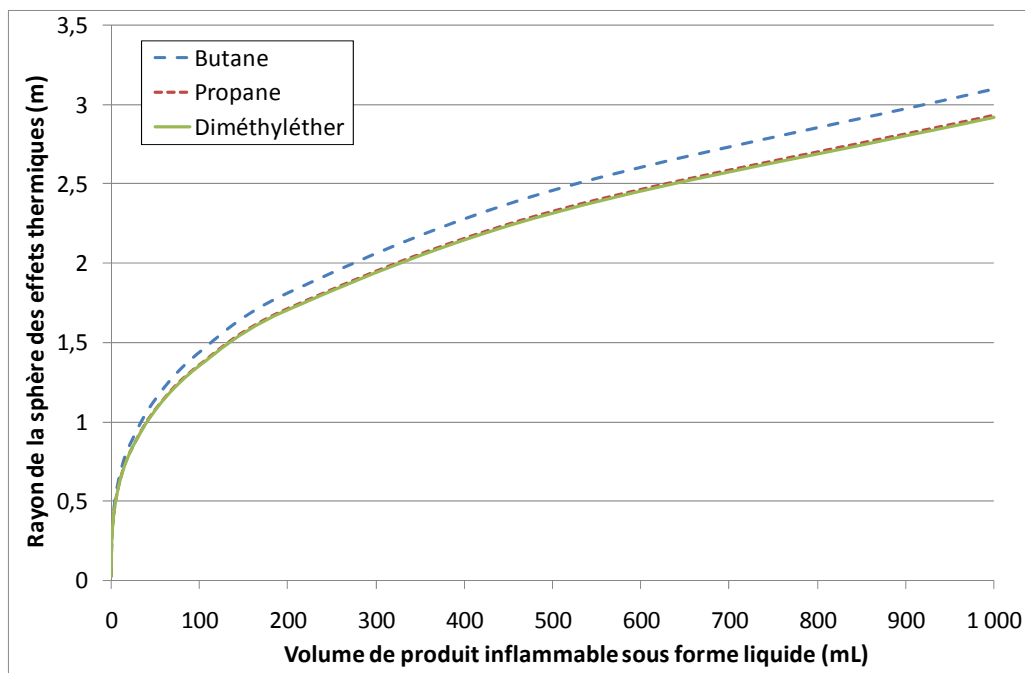


Figure 48 : Rayon maximal de la sphère des effets thermiques en fonction du volume de combustible sous forme liquide, lors de l'inflammation du mélange à la LIE

A titre d'exemple, la figure 47 indique que l'inflammation de 10 mL de propane gazeux dilué à 1,4 % vol. dans l'air peut produire des effets thermiques dans une sphère de 10 cm de rayon maximal. Dans le cas de 10 mL de propane liquide (cf. Fig. 48), l'effet thermique peut concerner une sphère de plus de 60 cm de rayon.

Cependant, la probabilité que le gaz expulsé lors de la compression soit mélangé avec l'air pour atteindre exactement la limite inférieure d'inflammabilité n'est pas très élevée. En effet, la concentration en gaz inflammable est très inhomogène, ce qui est susceptible de réduire le volume ATEX réellement obtenu.

Lorsque les aérosols ne sont pas complètement vidés, le volume ATEX est également sensiblement influencé par l'écoulement de liquide inflammable ou de gaz liquéfié lors de la compression, qui se vaporisent en fonction de la volatilité.

L'énergie minimale d'inflammation des liquides inflammables et des vapeurs de gaz liquéfié extrêmement faible, inférieure à 1 mJ. Ces vapeurs peuvent être enflammées par tous les types d'étincelles électrostatiques, mécaniques ou électriques. Leur inflammation peut également être liée à une surface chaude, la température d'auto-inflammation de des produits variant entre 350°C (diméthyléther) et 535°C (propane). Dans le cas particulier de stockage, au contraire du cas de la presse à balle, il est possible de réduire la fréquence d'apparition de ces différentes sources d'inflammation.

#### 4.3.2.3.2 BLEVE D'UN GENERATEUR D'AEROSOL

Les distances d'effet associées au BLEVE d'un générateur d'aérosol sont calculées en fonction de la masse de produit impliquée.

Les effets du BLEVE ont été modélisés, en appliquant le modèle de Shield [156], pour un générateur d'aérosol contenant quelques centaines de mL de gaz liquéfié inflammable et caractérisé par une résistance à la pression maximale de 21 bar.

Caractéristiques de la boule de feu :

- diamètre : 5 m,
- durée : 1 s.

Distances des effets de pression :

- effets létaux (seuil de surpression de 140 mbar) : 1 m,
- effets significatifs (seuil de surpression de 50 mbar) : 3 m,
- bris de vitres (seuil de surpression de 20 mbar) : 7 m.

Ces calculs mettent en évidence le fait que, en ce qui concerne les conséquences sur les personnes, les effets de pression sont inclus dans la zone des effets thermiques. En revanche, les effets des projections peuvent être ressentis plus loin.

La distance des effets thermiques à retenir pour les générateurs d'aérosol contenus dans les déchets ménagers est de 5 m, dans le cas le plus défavorable.

Ceci doit toutefois être nuancé par le fait que, en principe les générateurs d'aérosol présents dans les presses ne contiennent, dans le pire des cas, qu'une faible quantité de liquide résiduel.

Enfin, le BLEVE est totalement écarté si le contenu des générateurs d'aérosol est exempt de liquide, c'est-à-dire lorsqu'il est totalement gazeux.

#### 4.3.2.3.3 FEU DE LIQUIDE AU SOL PROVENANT D'UN GENERATEUR D'AEROSOL

Ce phénomène s'apparente à un feu de flaque. Les distances d'effets thermiques d'un feu de flaque peuvent être évaluées au moyen du code de calcul FNAP [157], en fonction de sa surface et des caractéristiques propres au liquide, telles que son pouvoir calorifique, sa vitesse de combustion et l'émissivité de la flamme. La figure 49 présente les distances d'effets correspondant aux brûlures significatives, pour cinq des substances inflammables relevées dans les générateurs d'aérosol et pour des flaques circulaires de diamètres variant entre 0,5 m et 3 m.

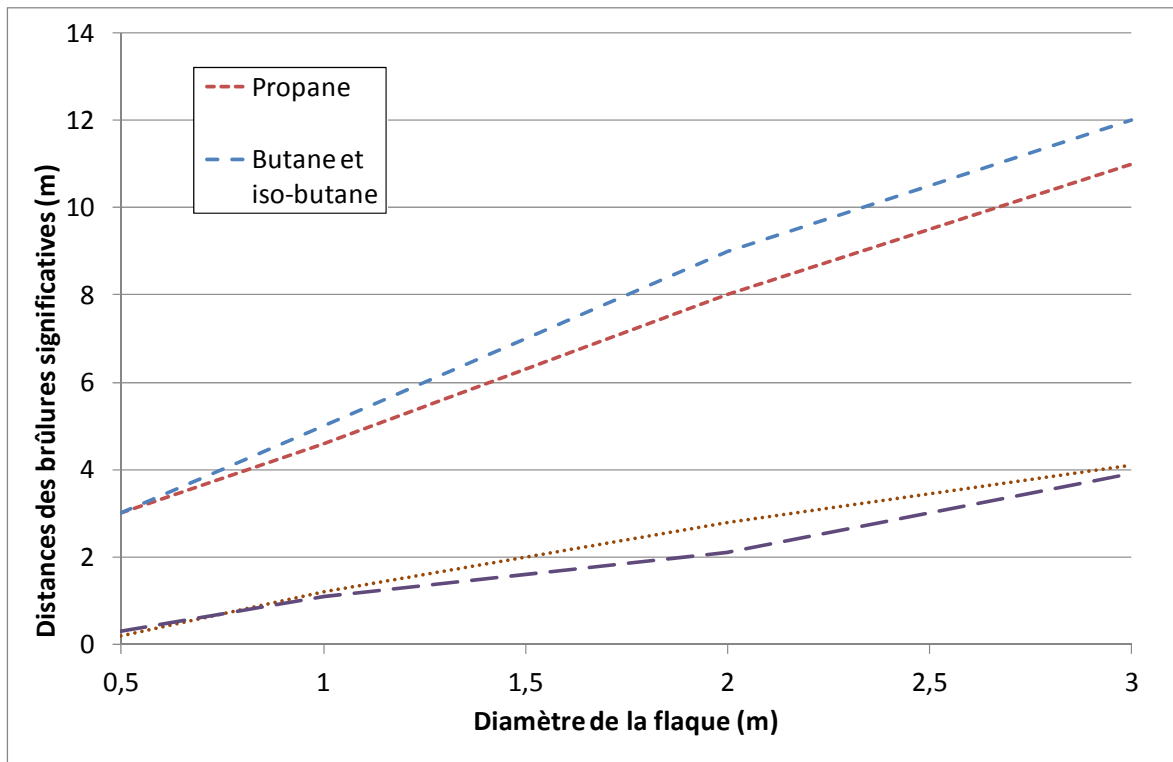


Figure 49 : Distances d'effet correspondant aux brûlures significatives, pour quelques produits inflammables, dans le cas de flaques circulaires de diamètres entre 0,5 m et 3 m

Ce graphique montre que les effets thermiques sont plus importants dans le cas des gaz propulseurs (butane, propane et iso-butane) que dans le cas des solvants (éthanol et méthanol). En effet, dans le cas d'une flaque de 1 m de diamètre, le seuil des brûlures significatives est atteint à 1 m environ pour les solvants et à 5 m environ pour les gaz propulseurs.

Le risque d'écoulement de liquide inflammable est écarté si les générateurs d'aérosol ne contiennent pas de liquide.

#### 4.3.2.4 GESTION DES RISQUES D'INCENDIE ET D'EXPLOSION ASSOCIES A LA MISE EN BALLE DES GENERATEURS D'AEROSOLS

Les inflammations et/ou explosions constatées dans les procédés de mise en balle de déchets en aluminium contenant des générateurs d'aérosols sont liées à la présence de produits inflammables sous forme gazeuse et/ou liquide dans les générateurs d'aérosol. C'est dans ce dernier cas que le potentiel de danger est le plus important. Le traitement spécifique des générateurs d'aérosol localise le risque, mais accroît le potentiel de danger. Il est préférable, de façon générale, de traiter le risque en amont, c'est-à-dire directement dans les centres de tri des déchets.

Toutefois, la prise en charge des générateurs d'aérosol nécessite de prendre des dispositions particulières pour sécuriser le procédé. Il est nécessaire pour cela de combiner des mesures de prévention et de protection, techniques et organisationnelles.

L'un des objectifs de cette étude était d'identifier les mesures techniques et organisationnelles permettant de réduire les risques d'incendie et les explosions associés au traitement des générateurs d'aérosols dans les centres de tri des déchets, et de protéger les opérateurs et les installations. Certaines de ces mesures sont également évoquées dans les références [153] et [154].

##### 4.3.2.4.1 PREVENTION DE LA FORMATION D'UNE ATEX OU D'UNE FLAQUE DE LIQUIDE INFLAMMABLE

Certaines mesures listées ci-dessous peuvent être appliquées sans modifier considérablement les procédures des centres de tri des déchets. D'autres nécessiteront des études de faisabilité sur les procédés existants mais pourront être intégrées au stade de la conception sur les procédés en développement.

#### **Maîtrise de la quantité de liquide ou de gaz inflammable potentiellement émise**

- Interdiction de l'introduction de générateurs aérosols non complètement vides dans la presse :
  - Instauration de contrôles aux étapes les plus appropriées de la collecte, réception et tri afin de vérifier que les générateurs d'aérosol (acier et aluminium) ne contiennent pas de liquide résiduel avant de les diriger vers le silo tampon. Les générateurs contenant du liquide ne doivent pas être traités directement dans les presses.
  - Lorsque les générateurs d'aérosol contiennent une quantité résiduelle de liquide, une étape de vidange est nécessaire. Ceci peut se faire manuellement dans une sorbonne ventilée ou dans un dispositif automatique dédié, tel qu'un procédé de déchetage en atmosphère inertée par un brouillard d'eau. Dans les deux cas, les effluents liquides et gazeux doivent être traités pour éviter leur rejet dans l'environnement.

- Prévention de l'accumulation de liquides en partie basse de la presse
  - Il est recommandé d'alterner le type de déchets traités dans une presse, de manière à éviter des séquences qui conduisent à la production successive de plusieurs balles de déchets contenant des générateurs d'aérosols.
  - Un système de récupération du liquide qui s'écoule en partie basse de la presse permettrait de réduire la surface potentielle de la flaque de liquide inflammable. Ce bac de rétention doit être nettoyé à intervalles réguliers si une accumulation est constatée.
- Aspiration et dilution des gaz inflammables dans la presse
  - Un système d'extraction de vapeur peut être mis en œuvre dans la chambre de compression de la presse. Le débit d'extraction doit être adapté à la quantité de générateurs d'aérosol contenus dans les déchets. Ce système d'extraction doit être arrêté en cas de détection d'incendie.

### **Protection contre les effets d'un incendie ou d'une explosion**

- La mise en place d'un système d'injection d'eau est recommandée dans la chambre de compression de la presse et dans la colonne d'alimentation de presse. Cette injection d'eau pourrait être combinée avec une détection automatique d'incendie.
- Eloignement de tout matériau combustible des presses, y compris les balles en attente d'évacuation, à une distance d'au moins 8 m ou protection du rayonnement thermique et des projections par un mur.
- Utilisation préférentielle des presses munies de parois latérales grillagées. Il est également indispensable de prendre en compte les risques thermique et mécanique. En particulier il y a lieu de se prémunir contre toute possibilité d'accès à cette zone en cours de fonctionnement de la presse.

### **Mesures de sécurité organisationnelles**

- Interdiction de toute intervention au niveau des presses durant le fonctionnement et identification d'une zone non accessible au personnel autour de la presse.
- Classement en zones des emplacements dans lesquels une atmosphère dangereuse est susceptible de se former :
  - zone 1 :
    - volume interne de la chambre de compression,
  - zones 2 :
    - espace situé à une distance inférieure à 2 m de la presse,
    - volume interne de la colonne d'alimentation de la presse,
    - volume interne du silo tampon entre le tri et cette colonne.
- Signalisation de ces emplacements dangereux par le pictogramme réglementaire et matérialisation de la zone identifiée à proximité de la presse par un marquage au sol.



- Formation du personnel des centres de tri aux risques présentés par la manipulation et la compression des générateurs d'aérosols.
- Affichage et communication au personnel de consignes de travail écrites concernant les bonnes pratiques et la conduite à tenir en cas d'incident.

### **4.3.3 SYNTHÈSE**

Le travail réalisé a débouché sur la formalisation d'une démarche d'évaluation et de réduction des risques d'explosion d'ATEX, au travers de la rédaction de guides méthodologiques régulièrement mis à jour. La méthode d'analyse des risques proposée est axée sur l'identification des dangers et s'attache à estimer les risques au niveau des postes de travail.

Elle permet de conduire, avec une approche harmonisée, des études de sécurité compatibles avec les exigences réglementaires dans le domaine des atmosphères explosives en tenant compte du contexte réglementaire aux niveaux français et européen ainsi que de l'environnement normatif et méthodologique, national et international, actuel.

La méthode proposée se veut générale, et applicable dans la plupart des installations. Elle est appliquée à l'INERIS depuis 2003, ce qui a permis d'éprouver avec succès sa mise en œuvre.

Cette démarche a notamment été appliquée au cas de l'évaluation des risques associés à la mise en balle de générateurs d'aérosols usagés, ce qui a permis d'identifier des dispositions techniques et organisationnelles adaptées aux procédés mis en œuvre dans les centres de tri de déchets ménagers. Cette étude n'avait toutefois fait l'objet de l'application de cette méthode que de façon qualitative.

## **5. CONCLUSION**

La maîtrise des risques d'incendie et d'explosion dans les procédés industriels repose sur une évaluation des conditions d'occurrence et des conséquences prévisibles de ces événements. En effet, l'étude du retour d'expérience relatif aux accidents industriels impliquant des produits combustibles met souvent en évidence la méconnaissance des dangers des produits par les opérateurs et/ou une évaluation insuffisante ou incomplète des risques générés par le procédé exploité, dans ses conditions normales ou anormales de fonctionnement.

Les évolutions réglementaires intervenues ces dix dernières années ont pour objectif de mieux identifier et gérer ces risques. Pour autant, afin de réduire la fréquence et la gravité de ces accidents, il est nécessaire d'améliorer encore la sécurité des procédés qui mettent en œuvre des produits combustibles. L'analyse des circonstances et des conséquences des accidents montre que l'évaluation et la prévention efficace et pérenne des risques liés à la mise en œuvre et au stockage de produits combustibles permettent de prémunir l'établissement des effets sur les personnes et les biens en cas d'évènement accidentel.

C'est lorsque cette évaluation est la plus juste et réaliste que les mesures de prévention et de protection sont adaptées.

Ceci nécessite avant tout de caractériser les dangers présentés par les produits stockés, transportés ou utilisés. Cette caractérisation peut être effectuée dans le cadre réglementaire du transport de marchandises dangereuses et/ou du règlement CLP. Les travaux présentés dans ce mémoire ont contribué à mettre en évidence les modifications engendrées par le remplacement des méthodes d'essai utilisées jusqu'à présent dans l'Union Européenne par celles introduites par le règlement CLP et mettent en évidence le nécessaire effort de communication concernant ces changements à fournir auprès des industriels.

Par ailleurs, l'efficacité de la classification réglementaire des dangers physico-chimiques des produits est conditionnée par la qualité métrologique des méthodes d'essai. A ce sujet, ce mémoire présente la contribution aux travaux d'amélioration de la méthode ONU N.5, destinée à la classification des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau, qui ont débouché sur la proposition d'un protocole d'essai optimisé, destiné à réduire les incertitudes de mesure, au Sous-comité d'experts du transport de marchandises dangereuses et du SGH. Cette proposition fixe certains paramètres opératoires insuffisamment précis dans la méthode actuelle et inclut des conditions d'essai spécifiques à certaines conditions d'utilisation ou de transport des produits. Ces résultats seront particulièrement utiles dans le cadre des travaux de définition d'une méthode d'évaluation du danger des produits qui dégagent des gaz toxiques au contact de l'eau.

La classification réglementaire des dangers physico-chimiques des produits, telle qu'elle est aujourd'hui définie dans les textes applicables, ne permet pas d'évaluer de façon exhaustive tout le spectre des dangers. Il est nécessaire pour cela d'appliquer d'autres méthodes pour caractériser notamment des dangers de formation et d'inflammation d'ATEX. Le présent mémoire rapporte les résultats de travaux destinés à l'amélioration de l'évaluation de la sensibilité des poussières à l'inflammation par étincelle et par des ambiances ou des surfaces chaudes.

En particulier, la comparaison de deux inflammateurs destinés à mesurer des énergies minimales d'inflammation (EMI) montre que les différences de conception des deux appareils expliquent en partie les différences de sensibilité aux étincelles des poussières en suspension dans l'air. L'appareil le plus récent a été considéré comme permettant une caractérisation plus fine des EMI.

Des travaux ont également été consacrés à l'auto-échauffement des solides divisés. Ceux-ci ont porté sur une méthode de corrélation entre des essais d'auto-échauffement en étuve isotherme, qui permet de prévoir des températures d'auto-inflammation en couche dans le cas de certains produits, avec une précision de 20 % environ.

Un montage expérimental et un protocole d'essai permettant de mettre en évidence les conditions d'inflammation de dépôts de solides divisés par des points chauds ont également été développés. L'objectif recherché est la reproduction de situations accidentogènes réalistes telles que la présence d'un équipement électrique alimenté ou encore d'un élément incandescent au sein d'un stockage de produit en vrac. Les données expérimentales obtenues permettront de tester les modélisations théoriques permettant de prévoir la relation entre la dimension d'un stockage et la température et la géométrie d'un point chaud disposé au centre de ce stockage.

Enfin, les résultats d'études visant à évaluer la réactivité de produits particuliers ou mis en œuvre dans des conditions particulières sont présentés. Il s'agit de l'inflammabilité des mélanges ternaires méthane/oxygène/dioxyde de carbone dans le cadre de l'évaluation des risques du procédé d'oxycombustion, de la formation d'ATEX dans des réservoirs contenant des carburants alternatifs en altitude, ainsi que de la réactivité des méthoxydes de sodium et de potassium mis en œuvre comme catalyseurs pour la production de biodiesel.

Une fois les dangers des produits caractérisés, il est nécessaire de mieux identifier et gérer les risques induits. C'est l'objectif des évolutions réglementaires intervenues ces dix dernières années. Les dispositions du code du travail relatives aux explosions d'ATEX sont pleinement applicables depuis 2006. Toutefois, l'expérience montre que celles-ci sont encore peu appliquées ou mal comprises dans l'industrie française, en particulier dans les petites et moyennes entreprises. C'est pourquoi la communication concernant les exigences réglementaires applicables constitue encore aujourd'hui un enjeu majeur pour l'amélioration de la sécurité au travail dans certains secteurs industriels.

Pour cela, une démarche cohérente d'évaluation des risques doit être mise en œuvre. Le présent mémoire présente une démarche d'évaluation et de réduction des risques d'explosion d'ATEX axée sur l'identification des risques au niveau des postes de travail. Cette méthode se veut générale et applicable dans la plupart des installations. Elle est appliquée à l'INERIS depuis 2003, ce qui a permis d'éprouver avec succès sa mise en œuvre. Enfin, ce mémoire rapporte l'évaluation des risques associés à la mise en balle de générateurs d'aérosols usagés, qui a permis d'identifier des dispositions techniques et organisationnelles adaptées aux procédés mis en œuvre dans les centres de tri de déchets.

Dans certains cas, les méthodes réglementaires ou normalisées ne sont pas adaptées pour évaluer les dangers de certains produits, en particulier lorsque la méthode d'essai réglementaire n'est pas adaptée à la formulation du produit ou à son état physique.

L'amélioration des méthodes existantes de caractérisation des dangers physico-chimiques des produits est une nécessité pour faire progresser la sécurité des procédés industriels. En particulier, des travaux sont en cours concernant les essais réglementaires pour l'évaluation des comburants solides ainsi que des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau. Des discussions sont également engagées quant au développement de nouvelles méthodes de caractérisation réglementaire, comme par exemple dans le cas du danger présenté par les produits qui dégagent des gaz toxiques au contact de l'eau.

En ce qui concerne la combustion, de nombreux sujets restent à approfondir, tels que la modélisation de l'influence des transferts de chaleur sur la combustion des particules divisées, la compréhension des phénomènes d'agglomération des très fines particules et leur influence sur la sensibilité à l'inflammation et la vitesse de combustion, l'inflammabilité et l'explosivité des mélanges hybrides en fonction de leur composition, ...

Enfin, dans tous les cas, il sera nécessaire d'évaluer le plus précocement possible les produits apparaissant dans l'industrie et sur le marché, afin de prendre en compte la sécurité de toutes les personnes exposées, telles que les opérateurs, le public, les services de secours ..., ainsi que de l'environnement. Cette évaluation est notamment en cours dans le cas des carburants alternatifs et des nanoparticules. Cette évaluation doit prendre en compte l'ensemble du cycle de vie des produits, en tenant compte des procédés de production, leur utilisation et leur élimination.

## **6. LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1 : Répartition des classes de dangers physiques du règlement CLP, en fonction des modifications introduites par rapport au système préexistant....	15
Tableau 2 : Comparaison de la classification des liquides inflammables dans l'ancien et le nouveau système.....	15
Tableau 3 : Exemples de modifications de terminologie introduites par le règlement CLP .....	16
Tableau 4 : Classification harmonisée des dangers physico-chimiques des produits mis en œuvre dans la production de biodiesel, selon la directive 67/548/Ce et le règlement CLP .....	18
Tableau 5 : Critères de classement des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables.....	22
Tableau 6 : Etiquetage des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau .....	22
Tableau 7 : Protocole d'essai optimal proposé pour la caractérisation des produits qui dégagent des gaz inflammables au contact de l'eau .....	29
Tableau 8 : Synthèse des résultats, réaction entre l'aluminium et l'eau .....	32
Tableau 9 : Synthèse des résultats, réaction entre le magnésium et l'eau .....	32
Tableau 10 : Synthèse des résultats de calcul de débit, réaction entre le magnésium et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique .....	33
Tableau 11 : Remarques concernant les sources d'inflammation listées par la norme NF EN 1127-1 [35] .....	45
Tableau 12 : Principales caractéristiques des deux inflammateurs comparés .....	51
Tableau 13 : Liste des produits retenus pour l'étude .....	53
Tableau 14 : Comparaison de la sensibilité des produits aux sources d'inflammation d'origine électrostatique déduite des résultats des essais d'EMI .....	53
Tableau 15 : Liste des produits soumis aux essais .....	65
Tableau 16 : Résultats des essais en ARC sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium.....	83
Tableau 17 : Résultats des essais de violence d'explosion sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium .....	84
Tableau 18 : Comparaison entre les directives européennes « économiques » et « sociales » .....	89
Tableau 19 : Définition des zones à risque d'explosion.....	93
Tableau 20 : Critères de sélection des appareils et des systèmes de protection utilisés dans des emplacements où des ATEX peuvent se présenter .....	93
Tableau 21 : Liste de documents relatifs au classement des zones à risque d'explosion .....	99

Tableau 22 : Liste de normes relatives aux dispositifs de protection contre les effets des explosions.....	100
Tableau 23 : Démarche globale de maîtrise des risques associés aux ATEX, définie conjointement avec l'INRS.....	111
Tableau 24 : Liste de questions importantes pour l'évaluation et la réduction des risques associés aux ATEX.....	111
Tableau 25 : Caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des gaz et des liquides utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX.....	113
Tableau 26 : Caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des produits pulvérulents utiles pour l'évaluation du risque de formation d'ATEX.....	113
Tableau 27 : Types de dysfonctionnements à prendre en compte pour le classement en zone 2 ou 22 .....	118
Tableau 28 : Quelques mesures de nature technique courantes de prévention des explosions et de protection contre les effets des explosions.....	121
Tableau 29 : Grille d'évaluation de l'indice de fréquence de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136]).....	122
Tableau 30 : Grille d'évaluation de l'indice de gravité de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136]).....	122
Tableau 31 : Grille d'évaluation de la criticité de l'évènement « inflammation de l'ATEX identifiée » (source [136]).....	123
Tableau 32 : Principales caractéristiques d'inflammabilité des gaz propulseurs (sources [147], [149] et [151]) .....	126
Tableau 33 : Principales caractéristiques d'inflammabilité des solvants (sources [147] et [149]).....	126
Tableau 34 : Eléments d'étiquetage pour les aérosols inflammables (source [2]) .....	127
Tableau 35 : Calcul de volumes d'ATEX en fonction de la nature et de la quantité du combustible .....	130

## **7. LISTE DES FIGURES**

Figure 1 : Transition des 5 catégories de danger aux 16 classes de dangers physiques décrites dans le règlement CLP .....	14
Figure 2 : Vue de l'inflammation spontanée de l'hydrogène dégagé par de l'hydruure de magnésium au contact de l'eau, au cours de l'une des phases préliminaires de la méthode N.5.....	21
Figure 3 : Schéma du montage expérimental (source [7]).....	24
Figure 4 : Influence de la masse d'échantillon sur le débit gazeux mesuré – poudre d'aluminium .....	25
Figure 5 : Influence de la température sur le débit gazeux mesuré – poudre d'aluminium .....	26
Figure 6 : Influence de la verrerie sur le débit gazeux mesuré – 5 g de poudre d'aluminium, rapport massique 1/2.....	27
Figure 7 : Vues des dispositifs expérimentaux utilisés .....	31
Figure 8 : Schéma de la sphère de 20 L (source NF EN 14034-3 [21]) et du tube de Hartmann (source INERIS), destinés à la caractérisation de l'aptitude d'un produit pulvérulent à former des ATEX.....	39
Figure 9 : Schéma de principe du tube (source : NF EN 1839 [23]) et vue d'une enceinte (photo INERIS), mis en œuvre pour la détermination expérimentale des limites d'explosivité des gaz et vapeurs respectivement en tube et en bombe .....	40
Figure 10 : Représentation graphique de l'influence de la température sur l'explosivité du mélange gazeux à la surface d'un liquide inflammable (source [29]) .....	41
Figure 11 : Vue d'un tube destiné à la mesure des températures à la LIE et à la LSE (photo INERIS) .....	43
Figure 12 : Diagramme ternaire butane/azote/oxygène (source [34]).....	43
Figure 13 : Vues d'un four destiné à la mesure des TMI en nuage et d'un essai de TMI en couche (photos INERIS).....	46
Figure 14 : Vue d'une inflammation au cours d'un essai d'EMI (photo INERIS)...	46
Figure 15 : Vue de l'évolution de la pression au cours d'un essai d'explosion de poussière en sphère de 20 L .....	47
Figure 16 : Vues des deux inflammateurs utilisés (photos INERIS) .....	50
Figure 17 : Graphique rassemblant les résultats d'EMI pour les différents produits testés.....	55
Figure 18 : Comparaison des résultats obtenus sur les deux inflammateurs pour la fleur de soufre .....	56
Figure 19 : Allure des températures théoriques dans les modèles de Semenov (a) et Frank-Kamenetskii (b) (source [52]) .....	59

Figure 20 : Vue de l'intérieur d'une étuve, comportant le support de maintien du thermocouple et contenant un cube plein (source [56]) .....	64
Figure 21 : Vues de la résistance chauffante, de la plaque métallique et d'un anneau ainsi que de l'inflammation d'un produit métallique (photos INERIS) 64	
Figure 22 : Vue de l'une des cartouches cylindriques utilisées .....	67
Figure 23 : Emplacement des points de mesure de la température au sein du produit, cas des essais avec des cylindres chauffants.....	68
Figure 24 : Emplacement des points de mesure de la température au sein du produit, cas des essais avec une bille chauffée .....	68
Figure 25 : Vue du dispositif de maintien des thermocouples au sein du produit (photo INERIS).....	68
Figure 26 : Evolution des températures dans le cube de 2700 cm <sup>3</sup> , cylindre de 6,5 mm de diamètre à 270 °C .....	69
Figure 27 : Evolution des températures dans le cube de 2700 cm <sup>3</sup> , cylindre de 6,5 mm de diamètre à 285 °C .....	70
Figure 28 : Sphère de 20 L (photo INERIS) .....	74
Figure 29 : Domaine d'explosivité des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone .....	75
Figure 30 : Pression d'explosion des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone enrichis en oxygène, en fonction de leur composition .....	76
Figure 31 : Vitesse de montée en pression d'explosion des mélanges méthane/oxygène/dioxyde de carbone enrichis en oxygène, en fonction de leur composition .....	76
Figure 32 : Comparaison des températures limites d'inflammabilité des carburants alternatifs testés et de celles du Jet A, en fonction de l'altitude correspondant à la pression d'essai.....	79
Figure 33 : Réaction de trans-estérification mise en œuvre pour la production de biodiesel.....	80
Figure 34 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de sodium dans des micro-ampoules en verre.....	81
Figure 35 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de potassium dans des micro-ampoules en verre.....	82
Figure 36 : Résultats d'essais en DSC avec du méthoxyde de potassium dans différentes conditions .....	82
Figure 37 : Résultats des essais d'ATD-ATG sur le méthoxyde de sodium et sur le méthoxyde de potassium .....	83
Figure 38 : Panneau de signalisation des emplacements où une atmosphère explosive peut se présenter .....	94
Figure 39 : Synthèse de l'articulation entre les textes communautaires et nationaux applicables dans le domaine de l'évaluation des risques et des matériels ATEX (source [94]) .....	94



Figure 40 : Présentation schématique de la répartition des réglementations applicables en fonction du ministère compétent (source [94]).....	96
Figure 41 : Vue d'un atelier dans lequel un risque d'épandage de liquide est envisagé.....	97
Figure 42 : Logigramme pour l'application de la réglementation ATEX (source [134]).....	102
Figure 43 : fréquence des explosions dans les secteurs d'activité étudiés.....	105
Figure 44 : Fréquence des sources d'inflammation pour les explosions analysées.....	107
Figure 45 : Schéma en coupe de l'allure et de la localisation des zones de mélange de l'hydrogène et de l'air (source [136]).....	115
Figure 46 : Vue d'une presse de mise en balle de déchets ménagers en aluminium (photo INERIS).....	127
Figure 47 : Rayon maximal de la sphère des effets thermiques en fonction du volume de combustible sous forme liquide, lors de l'inflammation du mélange à la LIE.....	131
Figure 48 : Rayon maximal de la sphère des effets thermiques en fonction du volume de combustible sous forme liquide, lors de l'inflammation du mélange à la LIE.....	131
Figure 49 : Distances d'effet correspondant aux brûlures significatives, pour quelques produits inflammables, dans le cas de flaques circulaires de diamètres entre 0,5 m et 3 m.....	133

## **8. REFERENCES**

- [1] A. Janès, J. Chaineaux, Explosions, Protection : lieux de travail et environnement, Process Manutention n°30, Worldlex, Paris, 2003.
- [2] Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, *JOCE* n° L 353 du 31 décembre 2008, pp. 1-1355.
- [3] A. Janès, Impact du règlement CLP sur la classification et l'étiquetage des substances et mélanges explosifs et inflammables, Journée d'étude "Le système européen REACH et le règlement CLP", Mons, Belgique, 25 octobre 2010.
- [4] Directive 67/548/CEE du Conseil du 27 juin 1967, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses, *JOCE* n°196 du 16 août 1967, pp. 1-98.
- [5] Directive 1999/45/CE du 31 mai 1999, relative au rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses, *JOCE* n° L 200 du 30 juillet 1999, pp. 1-68.
- [6] Règlement CE n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n°1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la Commission, *JOCE* n° L 396 du 30 décembre 2006, pp. 1-849.
- [7] Cinquième édition révisée des recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses – Manuel d'épreuves et de critères – réf. ST/SG/AC.10/11/Rev. 5, 2009.
- [8] Règlement CE n° 440/2008 de la Commission du 30 mai 2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement (CE) n° 1907/2006 (REACH), *JOCE* n° L 142 du 31 mai 2008, pp.1-739.
- [9] Règlement CE n°761/2009 du 23 juillet 2009 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique, le règlement CE n°440/2008 établissant des méthodes d'essai conformément au règlement CE n° 1907/2006 (REACH), *JOCE* n° L 220 du 24 août 2009, pp.1-94.
- [10] A. Janès, INERIS, Impact du règlement CLP sur la classification des dangers physiques des substances et des mélanges, Réf. DRA-09-103184-14961A, 2009.
- [11] A. Janès, G. Marlair, P. Rotureau, Biodiesel: A Case Study of the Impact of New Rules regarding the Classification and Labelling of Physical and Chemical Properties of Chemicals, Proceedings of the 13th Loss Prevention Symposium, Volume 2, pp. 423-426, 2010.

- [12] European Biodiesel Board, EBB, <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php>, dernier accès le 05/09/12.
- [13] Biodiesel - A realistic Fuel Alternative for diesel Engines, A. Demirbas, Springer, London, 2008.
- [14] Biodiesel – Basics and beyond – A comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm, W. H. Kemp, Aztex Press, Tamworth, Ontario, Canada, 2006.
- [15] UK REACH Competent Authority Information Leaflet Number 15 – REACH & Biodiesel, January 2009, <http://www.hse.gov.uk/reach/resources/biodiesel.pdf>, dernier accès le 05/09/12.
- [16] AFNOR, NF EN 14214:2009 Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods.
- [17] A. Janès, G. Marlair, D. Carson, J. Chaineaux, Towards the improvement of UN N.5 test method relevant for the characterization of substances which in contact with water emit Flammable Gases, Journal of Loss Prevention in the Process industries, Vol. 25, n°3, pp. 524-534, 2012.
- [18] A. Janès, INERIS, Comparaison de dispositifs de mesure de dégagement gazeux associés à la méthode d'essai ONU N.5, relative à la caractérisation des solides qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, réf. DRA-11-117164-11551A, 2011.
- [19] W. Bartknecht, Dust explosions – Course, prevention, protection, Berlin, Springer Verlag, 1989.
- [20] R. K. Eckhoff, Dust explosions in the process industries, 3<sup>rd</sup> edition, New-York: Gulf Professional Publishing, 2003.
- [21] AFNOR, NF EN 14034-3:2006 Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières. Partie 3 : Détermination de la limite inférieure d'explosivité (LIE) des nuages de poussière.
- [22] A. Laurent, Sécurité des Procédés Chimiques - connaissances de base et méthodes d'analyse de risques, Paris: Tec&Doc., 2<sup>ème</sup> édition, 2011.
- [23] AFNOR, NF EN 1839:2004 Détermination des limites d'explosivité des gaz et vapeurs.
- [24] A. Janès, B. Triboulloy, INERIS, Note relative aux développements expérimentaux conduits en 2011, concernant l'inflammabilité et l'explosivité des liquides et des gaz, réf DRA-11-117168-09742B, 2011.
- [25] AFNOR, ISO 2719:2003 Détermination du point d'éclair. Méthode Pensky-Martens en vase clos.
- [26] AFNOR, ISO 13763:2008 Détermination du point d'éclair. Méthode Abel en vase clos.
- [27] AFNOR, ISO 1523:2002 Détermination du point d'éclair. Méthode à l'équilibre en vase clos.
- [28] AFNOR, ISO 3679:2004 Détermination du point d'éclair. Méthode rapide à l'équilibre en vase clos.

- [29] J. Chaineaux, A. Janès, B. Sallé, J.M. Petit, Conditions de formation d'une atmosphère explosive lors de la mise en œuvre d'un liquide inflammable, ND2313, INRS, 2009.
- [30] A. Janès, INERIS, Note relative au développement d'un dispositif expérimental destiné à la détermination des points d'explosion, réf. : DRA-10-111853-12893A, 2010.
- [31] AFNOR, NF EN 15794:2009 Détermination des points d'explosion des liquides inflammables.
- [32] AFNOR, NF EN 14034-4:2005 Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières. Partie 4 : Détermination de la teneur limite en oxygène (CLO) des nuages de poussière.
- [33] AFNOR, NF EN 14756:2007 Détermination de la concentration limite en oxygène (CLO) des gaz et vapeurs inflammables.
- [34] M. Molarné, T. Schlendler, V. Schröder, PTB, Safety Characteristic Data, Vol. 2: Explosion Regions of Gas Mixtures, BAM, Berlin, 2008.
- [35] AFNOR, NF EN 1127-1:2008 Atmosphères explosives – Prévention de l'explosion et protection contre l'explosion – Partie 1 : Notions fondamentales et méthodologie.
- [36] AFNOR, NF EN 14522:2005 Détermination de la température d'auto-allumage des gaz et vapeurs.
- [37] AFNOR, NF EN 50281-2-1:2000 Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles, partie 2-1, Méthodes d'essai – Méthodes de détermination de la température minimale d'inflammation de la poussière.
- [38] AFNOR, EN 61241-14:2004 Matériels électriques pour utilisation en présence de poussières combustibles, partie 14, Sélection et installation.
- [39] AFNOR, EN 13821:2003 Atmosphères explosives - Prévention de l'explosion et protection contre l'explosion – Détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges poussière/air.
- [40] CENELEC, CEI 1241-2-2:1993 Méthode d'essais – Section 2 : Méthode de détermination de la résistivité électrique des couches de poussières.
- [41] AFNOR, NF EN 61340-2-1: 2003 : Electrostatique – Partie 2-1 : Méthodes de mesure – Capacité des matériaux et des produits à dissiper des charges électrostatiques.
- [42] AFNOR, EN 14034-1:2005 Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières. Partie 1 : Détermination de la pression maximale d'explosion  $P_{max}$  des nuages de poussière.
- [43] AFNOR, EN 14034-2:2006 Détermination des caractéristiques d'explosion des nuages de poussières. Partie 2 : Détermination de la vitesse maximale de montée en pression  $(dP/dt)_{max}$  des nuages de poussière.
- [44] AFNOR, NF EN 13673:2011 Détermination de la pression maximale d'explosion et de la vitesse maximale de montée en pression des gaz et vapeurs.

- [45] A.E. Dahoe, K. Hanjalic, B. Scarlett, Determination of the laminar burning velocity and the Markstein length of powder-air flames, Powder Technology, Vol; 122, pp.222-238, 2002.
- [46] CENELEC, CEI 61241-2-3:1994 Matériels électriques destinés à être utilisés en présence de poussières combustibles, Partie 2 : Méthodes d'essai, Section 3 : Méthode de détermination de l'énergie minimale d'inflammation des mélanges air/poussière.
- [47] A. Janès, J. Chaineaux, D. Carson, P.A. Le Lore, MIKE 3 versus HARTMANN apparatus: Comparison of measured minimum ignition energy (MIE), Journal of Hazardous Materials, Volume 152, Issue 1, pp. 32-39, 2008.
- [48] A. Janès, INERIS, Détermination de l'énergie minimale d'inflammation des poussières : comparaison des résultats obtenus par l'application des normes CEI 61241-2-3 et NF EN 13821, DRA N°46056 CL46042, 2006.
- [49] A. Janès, INERIS, Essais d'analyse thermique différentielle, DRA N° 46056 CL46042, 2006.
- [50] AFNOR, NF EN 15188:2006 Détermination de l'aptitude à l'auto-inflammation des accumulations de poussières.
- [51] A. Janès, INERIS, Application de la norme EN 15188, relative à l'auto-échauffement des solides, DRA N° 46056 CL46042, 2006.
- [52] D.A. Franck-Kamenetskii, Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics, Plenum Press, 2<sup>nd</sup> edition, 1969 (translated by J.P. Appelton).
- [53] P.C. Bowes, Self Heating: Evaluating and Controlling the Hazards, Elsevier, 1984.
- [54] D. Carson, INERIS, Inflammation des matériaux pulvérulents par sources extérieures, 1991.
- [55] A. Janès, D. Carson, J. Chaineaux, A. Accorsi, D. Morainvillers, B. Tribouilloy, Correlation between self-ignition of a dust layer on a hot surface and in baskets in an oven, Journal of Hazardous Materials, Volume 159, Issues 2-3, pp. 528-535, 2008.
- [56] A. Janès, INERIS, Recherche d'une corrélation entre les essais en étuves isothermes et l'épreuve de détermination de la température d'auto-inflammation en couche, DRA N° 46056 CL46042, 2006.
- [57] A. Janès, J. Chaineaux, D. Carson, Experimental Study of Ignition of Bulk Storage by Hot Points, 44<sup>th</sup> Annual Loss Prevention Symposium, Chicago, 2011.
- [58] A. Janès, INERIS, Conception d'un dispositif expérimental destiné à étudier l'inflammation par un point chaud de pulvérulents stockés en masse - Essais préliminaires, réf. : DRA-09-103453-15505A, 2009.
- [59] A. Janès, INERIS, Note relative aux travaux conduits en 2011, concernant l'inflammabilité des poussières, réf. : DRA-11-117168-13147A, 2011.
- [60] A. Janès, B. Tribouilloy, G. Marlair, J. Chaineaux, Experimental Study of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures Flammability, 44<sup>th</sup> Annual Loss Prevention Symposium, Chicago, 2011.

- [61] A. Janès, B. Tribouilloy, INERIS, Maîtrise des procédés d'oxycombustion avec recyclage des fumées en vue de la production d'énergie couplée au captage du CO<sub>2</sub> (OXYCOMB) – Tâche 2 : Caractéristiques d'explosivité du méthane dans l'air et dans l'oxygène – Rapport d'essais, Réf. : DRA-09-93197-09092A, 2009.
- [62] M. G. Zabetakis, Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours. In: Bulletin 627, Bureau of Mines, USA, 1965.
- [63] D. Kong, R.K. Eckoff, F. Alfert, Auto-ignition of CH<sub>4</sub>/air, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/air, CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/air and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/air using a 1 L ignition bomb, Journal of Hazardous Materials, Volume 40, pp. 69-84, 1995.
- [64] M. Caron, M. Goethals, G. De Smedt, J. Berghmans, S. Vliegen, E. Van't Oost, A. van den Aarssen, Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane/air mixtures, Journal of Hazardous Materials, Volume 65, pp. 233–244, 1999.
- [65] W. Qin, J. Ren, F.N. Egolfopoulos, S. Wu, H. Zhang, T.T. Tsotsis, Oxygen Composition Modulation Effects on flame Propagation and Nox formation in Methane/air Premixed flames, Proceedings of the Combustion Institute, Volume 28, pp. 1825–1831, 2000.
- [66] T. Jayabalan, A. Vignes, A. Janès, G. Marlair, INERIS, Report D 2.4.2: Fonctionnal safety analysis of all criteria and constraints pertaining to kerosene fuels, Programme ALFABIRD (Alternative Fuels and Biofuels for Aircraft Development), 2011.
- [67] Fuel Flammability Task Group, A Review of the Flammability Hazard of Jet A Fuel Vapor in Civil Transport Aircraft Fuel Tanks, DOT/FAA/AR-98/26, 1998.
- [68] G. Marlair, A. Vignes, A. Janès, J.P. Bertrand, B. Tribouilloy, N. Eynaud, On the Fire and Explosion Risk Profile of Alternative Fuels to Kerosene in Civil Transportation Aircrafts, proceedings of the 12th international conference Interflam, 2010, Nottingham, UK, Vol. 2, pp. 1151-1162, 2010.
- [69] J. Ruwwe, "Catalysts Selection in Biodiesel Processes", World Biofuelsmarkets, Brussels, March 8, 2007.
- [70] K. Chandran et al., Journal of Nuclear Materials, Vol. 358, pp.111-128, 2008.
- [71] T. Grewer, Thermal Hazards of Chemical Reactions, Amsterdam, Elsevier, Industrial Safety Series, Vol. 4, 1994.
- [72] S. W. Harper, J.C. Etchells, A.J. Summerfield, A. Cockton, (2008) "Health & Safety in Biodiesel Manufacture", Hazards XX: Process Safety and Environmental Protection, Harnessing Knowledge, Challenging Complacency, Symposium Series 154, Institution of Chemical Engineers, pp. 943-952. S.W. Harper et al, "Health and Safety in Biodiesel Manufacture", Symposium Series n°154, 2008.
- [73] ASTM, ASTM E2058:2009 Standard Test Methods for Measurement of Synthetic Polymer Material Flammability Using a Fire Propagation Apparatus (FPA).
- [74] R. Turcotte, B. Acheson, K. Kwok, G. Marlair, A. Janès, On the Fire and Explosion Risks Triggered by Use of Sodium or Potassium Methoxides as Catalysts for the Production of Biodiesel, 6th Fire and Explosion Hazards Seminar (FEH6), Leeds, UK, 2010.

- [75] Q. Kwok, B. Acheson, R. Turcotte, G. Marlair, A. Janès, Thermal hazards related to the use of sodium and potassium methoxides in the biodiesel industry. 38th Annual Conference of the North American Thermal Analysis Society (NATAS) "Exploring the Frontiers of Thermal Analysis, Calorimetry, and Rheology", Houston, USA, 2010.
- [76] A. Janès, J. Chaineaux, Application de la réglementation ATEX dans l'industrie du bois, Congrès Wood Dust, INRS, Strasbourg, 2006.
- [77] A. Janès, J. Chaineaux, et al., Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives, Guide méthodologique, INRS, Paris, réf. : ED 945, 2005.
- [78] A. Janès, Evaluer les risques de formation d'ATEX, une démarche analytique. Salon des professionnels des technologies de production, Forum Industrie, Paris, 2010.
- [79] A. Janès, J. Chaineaux, et al., Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives, Guide méthodologique, 2ème édition, INRS, Paris, réf. : ED 945, 2011.
- [80] Directive 2006/42/CE du Parlement Européen et du Conseil, du 17 mai 2006, relative aux machines et modifiant la directive 95/16/CE, JOCE n° L 157 du 9 juin 2006, pp. 24-86.
- [81] Directive 89/392/CE du Conseil, du 14 juin 1989, concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux machines, JOCE n° L 183 du 29 juin 1989, pp. 9-32.
- [82] Directive 94/9/CE, du 23 mars 1994, du Parlement Européen et du Conseil concernant le rapprochement des législations des Etats membres pour les appareils et les systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles, JOCE n° L 100 du 19 avril 1994, pp. 1-29.
- [83] Liste des normes harmonisées au titre de la directive 94/9/CE : [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/equipment-explosive-atmosphere/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/european-standards/harmonised-standards/equipment-explosive-atmosphere/index_en.htm), dernier accès le 05/09/12.
- [84] Directive 89/391/CEE du Conseil, du 12 juin 1989, concernant la mise en œuvre de mesures visant à promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs au travail, JOCE n° L 183 du 29 juin 1989, pp. 1-8.
- [85] Loi n°91-1414 du 31 décembre 1991 modifiée, modifiant le code du travail et le code de la santé publique en vue de favoriser la prévention des risques professionnels et portant transposition de directives européennes relatives à la santé et à la sécurité du travail, JORF n°5 du 7 janvier 1992, p. 319.
- [86] Décret n°2001-1016 du 5 novembre 2001 modifié, portant création d'un document relatif à l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs, prévue par l'article L. 230-2 du code du travail et modifiant le code du travail (deuxième partie : Décrets en Conseil d'Etat), JORF n°258 du 7 novembre 2001, p. 17523.

[87] Directive 1999/92/CE du Parlement européen et du Conseil, du 16 décembre 1999, concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives (quinzième directive particulière au sens de l'article 16, paragraphe 1, de la directive 89/391/CEE), JOCE n° L 23 du 28 janvier 2000, p.57-64.

[88] Décret n° 2002-1553 du 24 décembre 2002 modifié, relatif aux dispositions concernant la prévention des explosions applicables aux lieux de travail et modifiant le chapitre II du titre III du livre II du code du travail, JORF n°303 du 29 décembre 2002, p. 21939.

[89] Décret n° 2002-1554 du 24 décembre 2002 modifié, relatif aux dispositions concernant la prévention des explosions que doivent observer les maîtres d'ouvrage lors de la construction des lieux de travail et modifiant le chapitre V du titre III du livre II du code du travail, JORF n°303 du 29 décembre 2002, p. 21940.

[90] Arrêté du 8 juillet 2003, complétant l'arrêté du 4 novembre 1993 relatif à la signalisation de sécurité et de santé au travail, JORF n°171 du 26 juillet 2003, p. 12667.

[91] Arrêté du 8 juillet 2003, relatif à la protection des travailleurs susceptibles d'être exposés à une atmosphère explosive, JORF n°171 du 26 juillet 2003, p. 12667.

[92] Arrêté du 28 juillet 2003, relatif aux conditions d'installation des matériels électriques dans les emplacements où des atmosphères explosives peuvent se présenter, JORF n°180 du 6 août 2003, p. 13554.

[93] Circulaire DRT n° 11 du 6 août 2003, commentant l'arrêté du 28 juillet 2003 relatif aux conditions d'installation des matériels électriques dans les emplacements où des atmosphères explosives peuvent se présenter.

[94] A. Janès, Réglementation et régulation dans la maîtrise des risques, Exemple de la mise en œuvre de la réglementation « Atmosphères explosives », 46ème Congrès de la Société d'Ergonomie de Langue Française, Issy-les-Moulineaux, France, 2011.

[95] Arrêté du 31 mars 1980 modifié relatif à la réglementation des installations électriques des établissements réglementés au titre de la législation sur les installations classées et susceptibles de présenter des risques d'explosion, JORF du 30 avril 1980, numéro complémentaire, p. 3956.

[96] Arrêté du 19 décembre 1988 modifié relatif aux conditions d'installation des matériels électriques sur les emplacements présentant des risques d'explosion, JORF du 30 décembre 1988, p. 16675.

[97] Décret n°88-1056 du 14 novembre 1988 modifié, pris pour l'exécution des dispositions du livre II du code du travail (titre III : Hygiène, sécurité et conditions du travail) en ce qui concerne la protection des travailleurs dans les établissements qui mettent en œuvre des courants électriques, JORF du 24 novembre 1988, p. 14623.

[98] Arrêté du 25 octobre 1991 modifié, relatif aux emplacements présentant des risques d'explosion, JORF n°290 du 13 décembre 1991, p. 16283.



[99] Base de données AIDA de l'INERIS : <http://www.ineris.fr/aida/>, dernier accès le 05/09/12.

[100] Arrêté du 28/12/07 modifié relatif aux prescriptions générales applicables aux installations classées pour la protection de l'environnement soumises à déclaration sous la rubrique n° 2160-1 « Silos et installations de stockage de céréales, grains, produits alimentaires ou tout autre produit organique dégageant des poussières inflammables », JORF n°0029 du 3 février 2008, p. 2166.

[101] A. Janès, J. Chaineaux, Revue commentée des explosions mettant en cause des poussières de bois dans l'industrie, Congrès Wood Dust, INRS, Strasbourg, 2006.

[102] AFNOR, Guide ISO 51:1999 Aspects liés à la sécurité – Principes directeurs pour les inclure dans les normes.

[103] AFNOR, NF EN 292-1:2004 Sécurité des machines – Notions fondamentales, principes généraux de conception – Partie 1 : Terminologie de base, méthodologie.

[104] AFNOR, NF EN 292-2:2004 Sécurité des machines – Notions fondamentales, principes généraux de conception – Partie 2 : Principes et spécifications techniques.

[105] AFNOR, ISO 14121-1:2007 Sécurité des machines - Appréciation du risque - Partie 1: Principes.

[106] AFNOR, ISO/IEC 31010:2009 Gestion des risques - Techniques d'évaluation des risques.

[107] AFNOR, ISO 31000:2009 Management du risque - Principes et lignes directrices.

[108] AFNOR, ISO/IEC Guide 73:2002 Management du risque - Vocabulaire - Lignes directrices pour l'utilisation dans les normes.

[109] D. Carson, INERIS, Classification en zones explosives poussiéreuses, 2000.

[110] AFNOR, NF EN 60079-10-2:2009 Atmosphères explosives, Partie 10-2 : Classement des emplacements Atmosphères explosives poussiéreuses.

[111] National Fire Protection Association, NFPA 499:2008, Recommended Practice for the Classification of Combustible Dusts and of Hazardous (Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas.

[112] AFNOR, NF EN 60079-10-1:2009 Atmosphères explosives, Partie 10-1 : Classement des emplacements Atmosphères explosives gazeuses.

[113] AFNOR, NF EN 50281-3 :2002 Appareils pour utilisation en présence de poussières combustibles. - Partie 3 : classement des emplacements où des poussières combustibles sont ou peuvent être présentes.

[114] National Fire Protection Association, NFPA 497:2012, Classification of flammable liquids, gases, or vapors and of hazardous (classified) locations for electrical installations in chemical process areas.

[115] The Institute of Petroleum, Area classification code for installations handling flammable fluids – Model code of safe practice – part 15, 2008.

- [116] American Petroleum Institute (API), 1997. Classification of locations for electrical installations at petroleum refineries – API recommended practice 505.
- [117] Institution of Gas Engineers. Hazardous area classification of Natural Gas installations IGE/SR/25, 2010.
- [118] A.W. Cox, F.P. Lees and M.L. Ang, 1990. Classification of hazardous locations. Institution of chemical engineers.
- [119] Netherlands Government Labour Inspection, Area classification with respect to gaz explosion hazard. HSE, P182 E, 1993.
- [120] AFNOR, NF EN 14491:2006 Systèmes de protection par événement contre les explosions de poussières.
- [121] AFNOR, NF EN 14994:2007 Systèmes de protection par événement contre les explosions de gaz.
- [122] National Fire Protection Association, NFPA 68:2007, Standard on Explosion Protection by Deflagration Venting.
- [123] AFNOR, NF EN 14373:2006 Systèmes de suppression d'explosion.
- [124] AFNOR, FD CEN/TR 15281:2006 Atmosphères explosibles, Guide de l'inertage pour la prévention des explosions.
- [125] AFNOR, NF EN 15089:2009 Systèmes d'isolement d'explosion.
- [126] AFNOR, NF EN ISO 16852:2010 Arrête-flamme – Exigences de performance, méthodes d'essai et limites d'utilisation.
- [127] AFNOR, NF EN 14460: 2006 Explosion resistant equipments.
- [128] Ministère chargé du travail, Circulaire n°6 DRT du 18 avril 2002, prise pour l'application du décret 2001-1016 (portant création d'un document relatif à l'évaluation des risques pour la santé et la sécurité des travailleurs).
- [129] CRAM Alsace-Moselle, Auto-évaluation des risques professionnels – De l'identification à l'action, 2002.
- [130] INRS, Évaluation des risques professionnels, Aide au repérage des risques dans les PME-PMI, ED 840, 2011.
- [131] INRS, Évaluation des risques professionnels, Questions-réponses sur le document unique, ED 887, 2004.
- [132] AFNOR, NF EN 13237:2002 Atmosphères explosibles – Termes et définitions pour les appareils et systèmes de protection destinés à être utilisés en atmosphères explosibles.
- [133] J.P. Pineau, C. Loyer, INERIS, Rapport du projet européen RASE (risk assessment of unit operations and equipment for use in potentially explosive atmospheres), 2000.
- [134] Guide de bonne pratique à caractère non contraignant en vue de la mise en œuvre de la Directive 1999/92/CE du Parlement Européen et du Conseil concernant les prescriptions minimales visant à améliorer la protection en matière de sécurité et de santé des travailleurs susceptibles d'être exposés au risque d'atmosphères explosives, Conseil de l'Union Européenne, Bruxelles, 2003.

- [135] A. Janès, J. Chaineaux, Evaluation analytique des risques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, réf. : SE 3250, 2004.
- [136] A. Janès, J. Chaineaux, Evaluation analytique des risques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2ème édition, réf. : SE 3250, 2012.
- [137] J.M. Petit, G. Ronchail, INRS, Caractéristiques d'explosivité de poussières industrielles. Détermination expérimentale sur six échantillons représentatifs, Réf. : ND 2070, Hygiène et sécurité du travail, 1998.
- [138] Base de données ARIA du BARPI, <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>, dernier accès le 05/09/12.
- [139] A. Janès, J. Chaineaux, Explosions de poussières dans les lieux de travail, Recensement et analyse, Hygiène et Sécurité du Travail, n°220, pp.3-11, Réf : HST 2331-220-10, 3ème trimestre 2010.
- [140] A. Jeske, H. Beck, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit (BIA), BIA-Report 11/97, Dokumentation Staubexplosionen – Analyse und Einzelfalldarstellung, 1997.
- [141] H. Beck, A. Jeske, BIA-Report 4/82, Analyse und Einzelfalldarstellung, Berufsgenossenschaftlicher Institut für Arbeitssicherheit, 1987.
- [142] J.M. Petit, J.L. Poyard, INRS, ED911, Les mélanges explosifs, gaz et vapeurs, 2004.
- [143] J.M. Petit, INRS, ED944, Les mélanges explosifs, poussières, 2006.
- [144] INRS, base de données des caractéristiques d'inflammabilité et d'explosivité des poussières, gaz et vapeurs CARATEX, <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/caratex.html>, dernier accès le 05/09/12.
- [145] Y. Mouilleau, INERIS, EXPLOJET Version 4.0, Code de calcul des explosions dans les jets turbulent de gaz inflammables, Volume 1 : Présentation générale, 1998.
- [146] A. Janès, F. Malet, V. Herrenschmidt-Munoz, Risks generated by the treatment of aerosol in the recycling of metals: How to secure the process?, 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE) & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, 2011.
- [147] S. Descourrière, E. Bernuchon, INERIS, Rapport  $\Omega$ -4, Méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels (DRA-006), 2002.
- [148] A. Kleniewski, Générateur aérosol, Techniques de l'Ingénieur, Réf. : AG 6 720 – 1, 2004.
- [149] G. Weiss, Hazardous Chemicals Data Book, 2<sup>nd</sup> edition, Noyes Data Corporation, USA, 1985.
- [150] L. Médard, Les explosifs occasionnels, Vol. 1: Propriétés, 2<sup>ème</sup> édition, 1987.
- [151] M. Nifuku et al., An investigation on the static electrification of dimethyl ether, Journal of Electrostatics, Vol. 64, pp. 471-476, 2006.
- [152] TERRA S.A., Rapports d'analyses de composition d'aluminium issu de collectes sélectives, communication personnelle, 2010.

- [153] D.N. Smith, J.B. Simmons , M.D. Jefferson, P. Jackson, M. Barney, The use of can flatteners in MRFs for processing material including post consumer aerosols – a risk assessment, Resources, conservation and Recycling, Vol. 31, pp. 115-135, 2001.
- [154] D.N. Smith, D. Linton, Health and safety issues in port-consumer aerosol container recycling, Resources, conservation and Recycling, Vol. 31, pp. 253-263, 2001.
- [155] S. Descourrière, INERIS, Risques d'incendie de générateurs d'aérosols, Techniques de l'Ingénieur, Réf. : SE 5 025 – 1, 2005.
- [156] E. Leprette, INERIS, Rapport  $\Omega$ -5, BLEVE, Phénoménologie et modélisation des effets thermiques (DRA-006), 2002.
- [157] E. Bernuchon, INERIS, Rapport  $\Omega$ -2, Feux de nappes (DRA-006), 2002.

## **9. LISTE DES PUBLICATIONS**

### **PUBLICATIONS A COMITE DE LECTURE**

#### **JOURNAUX INTERNATIONAUX**

Q. Kwok, B. Acheson, R. Turcotte, A. Janès, G. Marlair, Thermal Hazards Related to the Use of Potassium and Sodium Methoxides in the Biodiesel Industry, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, DOI : 10.1007/s10973-012-2555-4.

A. Janès, G. Marlair, D. Carson, J. Chaineaux, Towards the improvement of UN N.5 test method relevant for the characterization of substances which in contact with water emit Flammable Gases, Journal of Loss Prevention in the Process industries, Vol. 25, n°3, pp. 524-534, 2012.

A. Vignes, O. Dufaud, L. Perrin, D. Thomas, J. Bouillard, A. Janès, C. Vallières, Thermal ignition and self-heating of carbon nanotubes: From thermokinetic study to process safety, Chemical Engineering Science, vol. 64, n° 20, pp. 4210-4221, 2009.

A. Janès, D. Carson, J. Chaineaux, A. Accorsi; D. Morainvillers, B. Tribouilloy, Correlation between self-ignition of a dust layer on a hot surface and in baskets in an oven, Journal of Hazardous Materials, Vol. 159, n° 2-3, pp. 528-535, 2008.

A. Janès, J. Chaineaux, D. Carson, P.A. Le Lore, MIKE 3 versus HARTMANN apparatus: Comparison of measured minimum ignition energy (MIE), Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, n°1, pp. 32-39, 2008.

#### **JOURNAUX NATIONAUX**

A. Janès, J. Chaineaux, Explosions de poussières dans les lieux de travail, Recensement et analyse, Hygiène et Sécurité du Travail, n°220, pp.3-11, Réf : HST 2331-220-10, 3<sup>ème</sup> trimestre 2010.

J. Chaineaux, B. Sallé, J.M. Petit, A. Janès, Conditions de formation d'une atmosphère explosive lors de la mise en œuvre d'un liquide inflammable, Hygiène et sécurité du travail, n°16, pp 23-31, réf. : ND 2313-216-09, 3<sup>ème</sup> trimestre 2009.

#### **BROCHURES**

A. Janès, J. Chaineaux, Evaluation analytique des risques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2<sup>ème</sup> édition, réf. : SE 3250, 2012.

A. Janès, J. Chaineaux, et al., Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives, Guide méthodologique, 2<sup>ème</sup> édition, INRS, Paris, réf. : ED 945, 2011.

A. Janès, J. Chaineaux, et al., Mise en œuvre de la réglementation relative aux atmosphères explosives, Guide méthodologique, INRS, Paris, réf. : ED 945, 2005.

A. Janès, J. Chaineaux, Evaluation analytique des risques, Techniques de l'Ingénieur, Paris, réf. : SE 3250, 2004.

## COMMUNICATIONS AVEC ACTES DANS DES CONGRES A COMITE DE LECTURE

A. Janès, D. Carson, Experimental Study of Bulk Storage Ignition by Hot Points, 14<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 2013, soumis, accepté pour décision finale.

A. Janès, D. Carson, Effects of Inerts on Ignition Sensitivity of Dusts, 14<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 2013, soumis, accepté pour décision finale.

A. Janès, J. Chaineaux, Experimental Determination of Flash Points of Flammable Liquid Aqueous Solutions, 14<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 2013, soumis, accepté pour décision finale.

A. Janès, J. Chaineaux, ATEX Risk Management in Flammable Gas, Vapour or Dust Extraction Network, X<sup>ème</sup> Conférence Internationale sur la Ventilation Industrielle, Paris, 2012.

A. Janès, F. Malet, V. Herrenschildt-Munoz, Risks generated by the treatment of aerosol in the recycling of metals: How to secure the process?, 3<sup>rd</sup> International Conference on Environmental Management, Engineering, Planning and Economics (CEMEPE) & SECOTOX Conference, Skiathos island, Greece, 2011.

A. Janès, B. Tribouilloy, G. Marlair, J. Chaineaux, Experimental Study of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures Flammability, 44<sup>th</sup> Annual Loss Prevention Symposium, Chicago, 2011.

A. Janès, J. Chaineaux, D. Carson, Experimental Study of Ignition of Bulk Storage by Hot Points, 44<sup>th</sup> Annual Loss Prevention Symposium, Chicago, 2011.

D. Fleury, B. R'Mili, A. Janès, A. Vignes, J. A. S. Bomfim, S. Sinesi, J. Bouillard, New Evidence Towards the Release of Airborne Carbon Nanotubes During the Combustion of Nanocomposite Polymers, Nanotech, Boston, 2011.

A. Janès, G. Marlair, P. Rotureau, Biodiesel: A Case Study of the Impact of New Rules regarding the Classification and Labelling of Physical and Chemical Properties of Chemicals, proceedings of the 13<sup>th</sup> Loss Prevention Symposium, Bruges, Belgium, Vol. 2, pp. 423-426, 2010.

G. Marlair, A. Vignes, A. Janès, J.P. Bertrand, B. Tribouilloy, N. Eynaud, On the Fire and Explosion Risk Profile of Alternative Fuels to Kerosene in Civil Transportation Aircrafts, proceedings of the 12<sup>th</sup> international conference Interflam, 2010, Nottingham, UK, Vol. 2, pp. 1151-1162, 2010.

R. Turcotte, B. Acheson, K. Kwok, G. Marlair, A. Janès, On the Fire and Explosion Risks Triggered by Use of Sodium or Potassium Methoxides as Catalysts for the Production of Biodiesel, 6<sup>th</sup> Fire and Explosion Hazards Seminar (FEH6), Leeds, UK, 2010.

C. Rivière, R. Branka, M.A. Kordek, A. Janès, Comparison of Behaviour of 3 Samples of Nitrate Based Powders to Classic Black Powder. Proceeding of the 36<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar and Symposium, Rotterdam, Netherlands, pp. 261-267, 2009.

## **COMMUNICATIONS SANS ACTES DANS DES CONGRES A COMITE DE LECTURE**

A. Janès, Réglementation et régulation dans la maîtrise des risques, Exemple de la mise en œuvre de la réglementation « Atmosphères explosives », 46<sup>ème</sup> Congrès de la Société d'Ergonomie de Langue Française, Issy-les-Moulineaux, France, 2011.

D. Fleury, B. R'Mili, A. Janès, A. Vignes, J.A.S. Bomfim, J. Bouillard, On the release of airborne carbon nanotubes when burning nanoparticules polymers, Abstracts of INRS Occupational Health Research Conference "Risks associated with nanoparticles and nanomaterials", Nancy, France, 2011.

Q. Kwok, B. Acheson, R. Turcotte, G. Marlair, A. Janès, Thermal hazards related to the use of sodium and potassium methoxides in the biodiesel industry. 38<sup>th</sup> Annual Conference of the North American Thermal Analysis Society (NATAS) "Exploring the Frontiers of Thermal Analysis, Calorimetry, and Rheology", Houston, USA, 2010.

A. Janès, J. Chaineaux, Revue commentée des explosions mettant en cause des poussières de bois dans l'industrie, Congrès Wood Dust, INRS, Strasbourg, 2006.

A. Janès, J. Chaineaux, Application de la réglementation ATEX dans l'industrie du bois, Congrès Wood Dust, INRS, Strasbourg, 2006.

## **COMMUNICATIONS SANS ACTES DANS DES SEMINAIRES REGIONAUX**

A. Janès, Impact du règlement CLP sur la classification et l'étiquetage des substances et mélanges explosifs et inflammables, Journée d'étude "Le système européen REACH et le règlement CLP", Mons, Belgique, 2010.

A. Janès, Evaluer les risques de formation d'ATEX, une démarche analytique. Salon des professionnels des technologies de production, Forum Industrie, Paris, 2010.

## **AUTRES**

A. Janès, J. Chaineaux, Explosions, Protection : lieux de travail et environnement, Process Manutention n°30, Worldlex, Paris, 2003.

## **RESUME**

CARACTERISATION DES DANGERS DES PRODUITS ET EVALUATION DES RISQUES D'EXPLOSION D'ATEX, CONTRIBUTION A L'AMELIORATION DE LA SECURITE DES PROCEDES INDUSTRIELS

Mots-clefs : Caractérisation de la réactivité, dangers des substances et des mélanges, inflammabilité, atmosphère explosive, analyse de risques

La maîtrise des risques d'incendie et d'explosion dans les procédés industriels repose sur une évaluation des conditions d'occurrence et des conséquences prévisibles de ces événements. L'étude du retour d'expérience relatif aux accidents industriels impliquant des produits combustibles met souvent en évidence la méconnaissance des dangers des produits par les opérateurs et/ou une évaluation insuffisante ou incomplète des risques générés par le procédé exploité. Les évolutions réglementaires intervenues ces dix dernières années ont pour objectif de mieux identifier et gérer ces risques. Pour autant, afin de réduire la fréquence et la gravité de ces accidents, il est nécessaire d'améliorer encore la sécurité des procédés qui mettent en œuvre des produits combustibles. C'est lorsque cette évaluation est la plus juste et réaliste que les mesures de prévention et de protection sont adaptées. Ceci nécessite avant tout de caractériser les dangers présentés par les produits stockés, transportés ou utilisés. Il est ensuite nécessaire de mieux identifier et gérer les risques induits. Les travaux effectués ont été consacrés en premier lieu à la caractérisation réglementaire des dangers physico-chimiques des substances et des mélanges, ainsi qu'à l'évaluation de l'aptitude des produits inflammables sous forme de gaz, de vapeur ou de poussière à générer des atmosphères explosives et à être enflammés. En second lieu, ces travaux se sont attachés à mettre en évidence les éléments essentiels du contexte réglementaire, normatif et méthodologique sur les thèmes des atmosphères explosives et de l'évaluation des risques associés et à développer une méthode d'étude du risque associé à la formation d'atmosphères explosives dans les installations industrielles compatible avec les exigences réglementaires applicables.

## **ABSTRACT**

HAZARD CHARACTERIZATION AND RISKS ASSESSMENT OF ATEX EXPLOSION, CONTRIBUTION TO THE IMPROVEMENT OF INDUSTRIAL PROCESSES SAFETY

Keywords: Reactivity characterization, hazardous substances and mixtures, flammability, explosive atmosphere, risk analysis

Controlling fire and explosion hazards in industrial processes is based on occurrence conditions and the assessment of possible effects and consequences of these events. The feedback from industrial accidents involving combustible products often reveals an insufficient identification of products hazards and/or an incorrect or incomplete risk assessment of the processes by the operators. The regulatory evolutions in the past decade were aimed at better identification and management of these risks. Nevertheless, in order to reduce the frequency and the severity of these accidents, it is necessary to further improve the safety procedures concerning combustible materials. When this evaluation is the most accurate and realistic, prevention and protection measures are the most adequate. This requires an accurate hazard characterization of the products stored, transported or used. It is also necessary to better identify and manage the risks associated. This work has been devoted primarily to the regulatory characterization of physical and chemical hazards of substances and mixtures, as well as evaluating the ability of flammable gas, vapour or dust to form explosive atmospheres and an eventual ignition. Secondly, this work has attempted to highlight the key elements of the regulatory, normative and methodological context concerning explosive atmospheres and to develop a specific methodology allowing explosive atmospheres explosion risk assessment in industrial facilities, consistent with applicable regulatory requirements.



