

# Règles pratiques de maîtrise des risques pour les ateliers et dépôts de perchlorate d'ammonium

**DT 103**  
**Novembre 2013**

**Avertissement**

Ce document technique ne doit pas être considéré comme exhaustif. Établi de bonne foi, il doit être utilisé comme un guide qui devra dans chaque cas particulier être complété ou adapté et vérifié.

L'Union des Industries Chimiques décline toute responsabilité quant à l'usage qui sera fait de ce document.

Il reflète l'état des connaissances scientifiques et techniques au moment où il a été écrit.

**TABLE DES MATIERES**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>EVALUATION DU CARACTÈRE EXPLOSIBLE</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>RÈGLES D'IMPLANTATION D'ATELIERS PERCHLORATE D'AMMONIUM SUR SITE PYROTECHNIQUE</b> .....	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>RÈGLES LIÉES AUX BATIMENTS</b> .....	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>RÈGLES DE MISE EN ŒUVRE EN ATELIER</b> .....	<b>8</b>
<b>6</b>	<b>RÈGLES DE STOCKAGE</b> .....	<b>9</b>
<b>7</b>	<b>RÈGLES DE SÉCURITÉ RELATIVES À L'ACCÈS AUX BÂTIMENTS</b> .....	<b>9</b>
<b>8</b>	<b>RÈGLES GÉNÉRALES DE TRANSPORT INTERNE</b> .....	<b>10</b>
	<b>ANNEXE 1 : EPREUVES ET CRITERES DE CLASSEMENT</b> .....	<b>11</b>
	<b>ANNEXE 2 : PROPRIETES DU PERCHLORATE D'AMMONIUM</b> .....	<b>13</b>
	CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES .....	13
	CARACTÈRE EXPLOSIBLE .....	13
	CARACTÈRE COMBURANT .....	14
	<b>ANNEXE 3 : ACCIDENTOLOGIE</b> .....	<b>16</b>
	FRANCE .....	16
	ETRANGER .....	17

## 1 INTRODUCTION

Le présent document a pour objet de fournir aux exploitants les règles pratiques de maîtrise des risques pour la fabrication et le stockage du Perchlorate d'Ammonium (PA) (N°CAS 7790-98-9). Ces règles sont définies pour l'ensemble des opérations industrielles (synthèse, séchage, mélange, broyage, stockage, ...) mettant en œuvre du PA pur. Elles viennent en complément des règles générales applicables aux matières comburantes.

Les procédés de mise en œuvre doivent garantir à chaque étape, une pureté supérieure à 99% massique, en particulier vis-à-vis des impuretés organiques ou réductrices, ou a minima, un taux d'impuretés, de même nature chimique, inférieur ou égal à celui du produit qui a fait l'objet des tests d'évaluation du caractère explosible.

Il est admis que les mélanges de PA, avec des sels oxydants solides tels que les Nitrate, puissent relever de ce document. En effet, ces mélanges de comburants ont une réactivité inférieure ou égale à celle du PA pur. Toutefois, les tests d'évaluation du caractère explosible sont à réaliser pour confirmer que le présent guide est effectivement applicable à de tels mélanges.

Lorsque le PA est mélangé à d'autres substances réductrices pour la fabrication de matériaux énergétiques (cas des propergols, explosifs, poudres d'allumage, artifices de divertissement, ...), il s'agit d'une matière explosive, ce sont les règles de sécurité pyrotechnique qui s'appliquent à ces opérations.

Les diverses qualités de PA peuvent être subdivisées en trois familles : Fin, Moyen, Gros, en fonction de leurs comportements par rapport aux épreuves réglementaires de classement en application des diverses réglementations, le détail est présenté en annexe 1.

Familles de PA	TMD <sup>1</sup>	ADR <sup>2</sup>	CLP <sup>3</sup>	Circulaire interministérielle <sup>4</sup>
Fin	Classe 1 Division 1.1D	N°0402	H201 - H271	Hors Classe 1 sous réserve d'une étude de sécurité particulière
Moyen	Classe 5.1	N°1442	H271	
Gros				Hors Classe 1

Le principal paramètre physique permettant de différencier ces familles sont les caractéristiques granulométriques (diamètre médian, fraction la plus fine, ...), avec aussi la morphologie des particules et la pureté du produit. Ces paramètres étant intimement liés aux processus de fabrication, il est de la responsabilité de chaque fabricant ou importateur de réaliser les épreuves réglementaires afin de vérifier le caractère explosible des qualités de PA qu'il met sur le marché et de communiquer ces éléments à ses clients.

Ces familles présentent des dangers physico-chimiques très analogues, les données techniques sont synthétisées en annexe 2 et l'accidentologie en annexe 3 :

- Le danger principal, en termes de risques accidentels, provient du caractère comburant du PA, qui est un oxydant très puissant.
- En cas de pollution, dès quelques pourcents massiques, avec des matières organiques (huiles, graisses, carburant, ...) et/ou avec des réducteurs (poudres métalliques, cellulose, ...), les mélanges peuvent être sensibles et conduire à des décompositions rapides ou, sous confinement, à des explosions, il est donc indispensable de limiter le volume de PA potentiellement pollué et de pouvoir le détecter afin d'assurer une maîtrise des risques efficace.

1 ONU Transport des Matières Dangereuses : Manuel d'épreuves et de critères ST/SG/AC.10/11Rev.5

2 Accord européen relative au transport international des marchandises dangereuses par la route ECE/TRANS/215 2011

3 Règlement CE N° 1272/2008 (dit règlement CLP pour Classification Labelling Packaging)

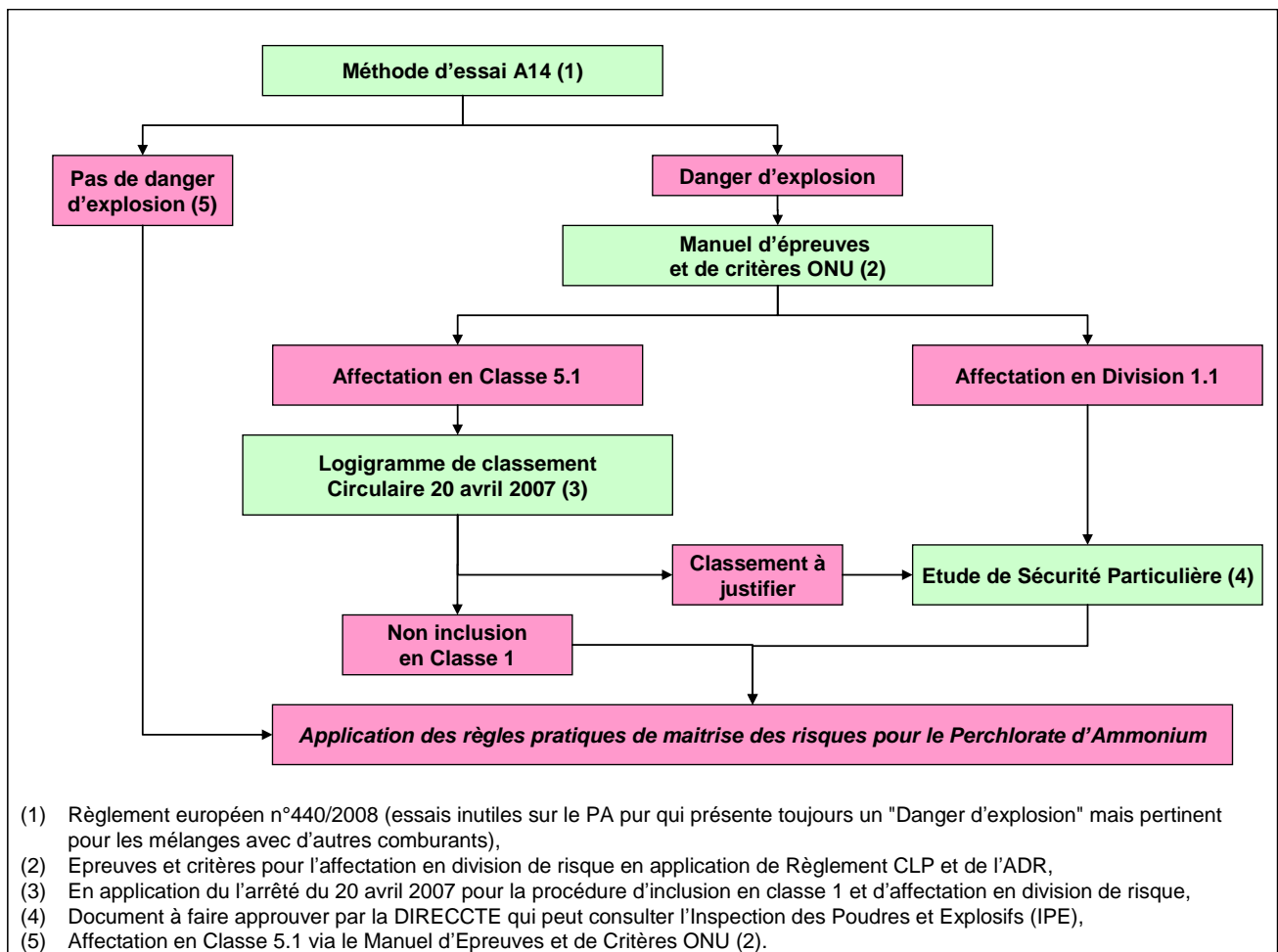
4 Circulaire Interministérielle 20 avril 2007 (DPPR/SEI2/IH-07-0110) relative à l'application de l'arrêté du 20 avril 2007 fixant les règles relatives à l'évaluation des risques et à la prévention des accidents dans les établissements pyrotechniques

- 
- 
- L'ensemble des familles de PA, indépendamment de leur classement via les tests réglementaires<sup>1</sup>, peuvent détoner sous l'effet d'une détonation suffisamment intense et proche, ainsi, seuls les établissements pyrotechniques sont concernés, des distances d'isolement adéquates permettent alors d'éliminer ce risque.
- Les dangers pour la santé humaine et pour l'environnement ne sont pas traités dans ce document. Ils sont à maîtriser par les règles classiques de maîtrise des risques.

Le PA est identifié par les numéros : CAS : 7790-98-9; CE : 232-235-1 ; et relève des codes ; ONU : 0402 & 1442.

## 2 EVALUATION DU CARACTÈRE EXPLOSIBLE

Afin de caractériser correctement le caractère explosible du PA mis en œuvre dans une installation, il est obligatoire de réaliser les épreuves prescrites par le règlement CLP et par la Circulaire interministérielle du 20 avril 2007. La démarche est résumée par le logigramme ci-dessous :



**Les résultats aux différentes épreuves selon les familles de PA (fin, moyen, gros) sont présentés en annexe 1.**

<sup>1</sup> Ces tests définissent un stimulus standardisé qui ne prend pas en compte l'influence de la granulométrie des particules sur le diamètre critique de détonation.

Les trois méthodes de classement sont cohérentes vis-à-vis du risque "explosif" :

#### **Selon le Règlement (CE) N°440/2008**

- la réalisation des épreuves de la méthode A14 "Danger d'explosion", n'est pas indispensable dans la mesure où l'ensemble des familles de PA présentent des résultats positifs. Cette méthode comprend trois parties intitulées : sensibilité thermique (effet d'une flamme), sensibilité mécanique (choc), sensibilité mécanique (friction). Cette méthode permet plus précisément de détecter, à très petite échelle, un danger d'explosion sous confinement par l'épreuve de Koenen et la sensibilité mécanique par les épreuves BAM de choc et friction. Mais, elle ne permet pas d'évaluer concrètement les risques (dangers & probabilités) durant les phases industrielles et de transport qui doivent prendre en compte les effets de masse et de confinement. Ces mêmes épreuves, avec des déroulés légèrement différents, font par ailleurs partie des deux autres logigrammes de classement pour l'inclusion en classe 1 (Règlement CLP ou ADR et circulaire du 20 avril 2007).

#### **Pour le règlement (CE) N°1272/2008 CLP :**

- le classement en division de risque est fait par rapport aux épreuves de la Série 6 du Manuel d'épreuves et de critères ST/SG/AC.10/11Rev5 de l'ONU. Suite à ces épreuves en emballage, les PA "moyen" et "gros" sont exclus de la classe 1 car ils ne présentent pas d'effet dangereux en cas d'inflammation ou d'amorçage, ils sont alors classés en comburants Les PA "fin" sont classés en DR 1.1 en raison de leur amorçage par un détonateur. Ces épreuves permettent de prendre en compte les effets de masse et de confinement sur le comportement du PA dans les conditions de transport et de stockage. En effet, après sa fabrication, le PA est le plus souvent en emballage agréé au transport (fûts acier) sauf durant les phases brèves de broyage et de mélangeage.

#### **Pour la circulaire interministérielle du 20 avril 2007 relative à l'application de l'arrêté du 20 avril 2007 fixant les règles relatives à l'évaluation des risques et à la prévention des accidents dans les établissements pyrotechniques :**

- Le logigramme de classement établit suite aux essais représentatifs des sollicitations en atelier (gouttière, hauteur critique, ...), que les PA "gros" sont directement exclus de la classe 1 tandis que les PA "moyen" et "fin" doivent faire l'objet d'une Etude de Sécurité Particulière (ESP) pour démontrer que le PA ne peut pas exprimer ses propriétés explosives dans les conditions d'exploitation de l'établissement. Concrètement, il s'agit de vérifier l'application des règles décrites dans le présent document.

Ces méthodes de classements permettent de détecter le caractère explosible du PA pur. Durant les phases industrielles et de transport, il n'est pas apte à exprimer ce caractère explosible sous réserve de respecter les règles de maîtrise des risques, objets de ce document. Au cours de l'exploitation, il est obligatoire de s'assurer que le PA mis en œuvre est conforme à celui qui a fait l'objet des tests réglementaires.

### **3 REGLES D'IMPLANTATION D'ATELIERS PERCHLORATE D'AMMONIUM SUR SITE PYROTECHNIQUE**

---

***Les règles d'implantation sur site pyrotechnique (ou au voisinage immédiat d'un site pyrotechnique) doivent permettre de garantir l'absence d'agression du PA par une détonation à proximité générant une onde de choc (> 400 bars) et/ou des éclats supersoniques (vitesse > 900 m/s). Cela permet de garantir que le PA ne peut pas exprimer son caractère explosible (Détails en annexe 2).***

Les sources potentielles d'agression par surpression et/ou par éclats supersoniques sont :

- des charges mobiles de matières explosibles sur voies de circulations intérieures ou extérieures au site,
- des charges de matières explosibles mises en œuvre dans les installations voisines à l'intérieur ou à l'extérieur de l'établissement.

Il en résulte alors les distances minimales d'implantation des bâtiments où le PA est utilisé à respecter :

- Distance minimale aux voies terrestres de circulation extérieures au site : 40 m (distance majorante)
- Distance réduites minimales (en mètres) aux pistes internes au site :
  - Charge nue  $0,5 \times Q^{1/3}$
  - Charge à éclats  $2,4 \times Q^{1/3}$

Avec Q masse de la charge transportée en équivalent TNT en kilogramme, ce sont les distances forfaitaires de non-détonation issues de la réglementation de sécurité pyrotechnique (Circulaire Interministérielle du 20 avril 2007).
- Pour les pistes d'intérêt général du site (voies les plus fréquentées), on considérera de plus une distance minimum à garantir de 25 m face aux parois faibles (portes, ouvertures, ...). Cette distance peut être réduite après analyse au cas par cas (prise en compte de moyens de protection).
- Distance réduite minimale des installations voisines extérieures au site, on fait l'hypothèse par défaut que ces installations sont susceptibles de générer des éclats supersoniques :
  - $D = 2,4 \times Q^{1/3}$  en considérant un minimum de 40 m.  
Avec Q: masse de la charge déclarée dans l'installation exprimée en équivalent TNT (kg).
- Distance minimale des installations voisines internes à l'établissement :
  - Entre l'installation contenant le PA et une installation pyrotechnique voisine, application de la réglementation de sécurité pyrotechnique : l'installation contenant le PA est assimilée à un local pyrotechnique "a2" comme receveur, il doit donc être au minimum hors "Z1" d'un donneur de probabilité "P1", c'est-à-dire au-delà de  $5 \times Q^{1/3}$  (indépendamment de toute probabilité). Pour des probabilités plus élevées, il doit être à de plus grandes distances<sup>1</sup>.
  - La distance entre un bâtiment contenant du PA et un bâtiment quelconque ne pourra pas être inférieure à 15 m au niveau des issues pour permettre l'intervention des pompiers.

## 4 REGLES LIEES AUX BATIMENTS

***Les règles générales liées au bâtiment doivent permettre de garantir l'absence de risque d'incendie généralisé et de pollution du PA avec des matières organiques et réductrices. Cela permet de garantir que le PA, pris dans un incendie sous confinement, ne puisse pas exprimer son caractère comburant en générant une explosion.***

De manière générale, une charpente métallique est préconisée dans la conception des bâtiments abritant du PA, ainsi que la non-utilisation de bois.

Les bâtiments doivent présenter au minimum les caractéristiques suivantes :

- sols incombustible : béton,
- parois coupe-feu de degré 2 h,
- couverture incombustible,
- portes intérieures coupe-feu de degré ½ h et munies d'un ferme-porte ou d'un dispositif assurant leur fermeture automatique,
- porte donnant vers l'extérieur pare-flamme de degré ½ h,
- matériaux d'aménagement de classe M0 ou d'Euroclasse A1 (incombustibles).

<sup>1</sup> Arrêté du 20 avril 2007 fixant les règles relatives à l'évaluation des risques et à la prévention des accidents dans les établissements pyrotechniques modifié par l'Arrêté du 11 septembre 2008

Les pistes qui conduisent à ces bâtiments sont en béton à proximité du bâtiment (distance à adapter en fonction du risque de pollution de la piste mais qui ne pourra pas être inférieure à 10 m).

Les mesures générales relatives aux systèmes de chauffage et installations électriques sont les suivantes :

- En cas de chauffage des bâtiments, on prend les mesures nécessaires pour que les emballages et le PA lui-même ne puissent venir en contact avec des points chauds du système de chauffage dont la température serait supérieure à 120°C.
- Les opérations qui nécessitent un chauffage du PA requièrent une analyse des modes de défaillance et des mesures particulières de surveillance de la température et des durées d'échauffement.
- Les installations électriques des bâtiments contenant du PA non conditionné en emballage autorisé au transport ou assimilé sont d'un degré d'étanchéité supérieur ou égal à IP 55. Le câblage aura une texture telle que le PA ne pourra pas se souiller à son contact.
- Toutes les installations électriques doivent être entretenues en bon état et doivent être contrôlées, après leur installation ou leur modification, puis tous les 3 ans ou moins, par une personne compétente.

Les abords des bâtiments doivent être correctement entretenus, en milieu boisé, il convient de s'assurer qu'un feu extérieur ne puisse pas affecter le PA stocké dans le bâtiment.

## 5 RÈGLES DE MISE EN ŒUVRE EN ATELIER

---

***Les règles générales de mise en œuvre sont destinées à limiter les risques de pollution du PA par des matières combustibles, organiques ou réductrices pulvérulentes, et si la pollution survient, il faut être capable de la détecter et de prendre les mesures de sécurité adaptées.***

La présence de matières combustibles ou organiques dans les ateliers est limitée aux seules nécessités de l'exploitation (solvant de nettoyage, graisse de lubrification, ...).

En particulier, on s'assurera de la compatibilité du PA avec le matériau des outillages dans lesquels il transite : récipient de transfert, appareillage, cuves de mélangeurs..., ainsi que de la maîtrise du risque de pollution du PA par des matières organiques (lubrifiants...) qui accentue la sensibilité du matériau aux différentes sollicitations.

*Nota : Lorsque le PA est mélangé à d'autres substances pour la fabrication de matériaux énergétiques (propergol, explosif, poudre d'allumage, artifice de divertissement, ...), ce sont les règles de sécurité pyrotechnique qui s'appliquent à ces opérations.*

Chacune des machines doit faire l'objet d'une analyse de la maîtrise du risque comburant, elle consiste à s'assurer que les pollutions accidentelles ne peuvent concerner que de faibles quantités de PA, et que dans cette éventualité, les moyens de détection, les entretiens préventifs permettent de réduire drastiquement les risques de réaction accidentelle.

Une attention particulière est préconisée au niveau de la gestion des poussières issues des divers procédés :

- Aspiration des poussières de PA au plus près de lieu d'émission,
- Système de filtre pour empêcher tout rejet non contrôlé,
- Élimination des poussières recueillies par un procédé adapté.

La gestion des déchets et de leur destruction doivent suivre les prescriptions suivantes :

- les réceptacles dans lesquelles les déchets de PA (produits non conforme, poussières...), sont entreposés, doivent être spécifiques, fermés et stockés sur une aire dédiée, avant élimination par un procédé adapté,



- le PA pollué doit être flegmatisé par noyage dans de l'eau ou un autre solvant adapté,
- le recyclage ou la destruction d'emballages ou palettes souillées doit prendre en compte les compatibilités entre les différents produits susceptibles d'être en contact.

## **6 RÈGLES DE STOCKAGE**

---

***Les règles spécifiques liées au stockage sont destinées à garantir l'absence de risque de pollution du PA par des matières combustibles, organiques ou réductrices pulvérulentes.***

Cette condition préalable d'applicabilité des dispositions du présent guide se traduit pour le stockage par :

- l'interdiction de ne stocker aucune autre matière avec le PA, à l'exception d'autres sels oxydants dont la compatibilité aura été préalablement vérifiée tels que les Chlorates ou les Nitrates,
- l'interdiction d'ouverture des emballages à l'intérieur des dépôts.
- des choix spécifiques de conditionnement, par exemple des fûts acier agréés au transport posés sur des palettes métalliques,
- la constitution d'ilots de quelques tonnes pour les grands stockages, ilots distants de  $D = 0,3 \times M^{1/3}$  mètres (avec M = masse nette de PA en kg).

Le choix du conditionnement du PA en stockage s'appuie sur les deux critères suivants :

- la compatibilité du matériau constitutif du contenant (sac plastique intérieur, conteneur, ...),
- le déconfinement doit être suffisant pour permettre l'évacuation des gaz afin d'éviter une augmentation de la pression et l'emballement de la réaction de décomposition.

Les emballages préconisés sont en acier. Pour les stockages intermédiaires de courtes durées et de faibles quantités, d'autres matières peuvent être admises après analyse de risque.

Les palettes utilisées pour la manutention et le stockage de PA sont en acier ou de matériau difficilement combustible et ne formant pas avec le PA de mélange combustible (réaction au feu de classe M1 ou d'Euroclasse B).

L'exploitant doit tenir à jour un état et un plan annexé indiquant la nature et la quantité des produits dangereux stockés dans chaque bâtiment.

## **7 RÈGLES DE SÉCURITÉ RELATIVES À L'ACCÈS AUX BÂTIMENTS**

---

***Les règles de sécurité relatives à l'accès aux bâtiments sont destinées à s'assurer que seuls les personnels correctement informés des risques liés au PA sont les seuls habilités à y intervenir.***

Les dépôts et ateliers de PA sont au minimum fermés à clef en dehors des heures de travail ou en cas de non gardiennage du site.

L'accès des ateliers de fabrication de PA est limité aux seuls opérateurs affectés à l'atelier lorsque celui-ci est en activité.

Les engins de manutention habilités à accéder dans les bâtiments contenant du PA sont identifiés et soumis à des contrôles périodiques.

## 8 RÈGLES GÉNÉRALES DE TRANSPORT INTERNE

---

***Les règles générales de transport interne doivent en particulier prendre en compte le cas des établissements pyrotechniques afin que les véhicules de transport de PA ne puissent pas être exposés à une détonation accidentelle.***

Les transports du PA doivent se faire autant que possible en emballage agréée au transport. Si cela n'est pas possible, le récipient doit apporter un niveau de protection équivalent, en particulier, l'absence de risque d'épandage en cas de chute.

Le transport dans le même véhicule que d'autres sels oxydants, dont la compatibilité aura été préalablement vérifiée, tels que les Chlorates ou les Nitrates, est admis.

Pour les sites pyrotechniques, il faut s'assurer par une instruction spécifique que les pistes empruntées garantissent l'absence de détonation accidentelle à proximité du véhicule de transport.

Pour ce faire, il faut appliquer les règles de distance de non-détonation par influence telles que définies dans la réglementation de sécurité pyrotechnique (Circulaire Interministérielle du 20 avril 2007) :

- Distance réduites minimales (en mètres) aux pistes internes au site, avec Q masse Eq TNT (kg) contenue dans le bâtiment à proximité de la piste empruntée par le transport de PA:
  - Charge nue :  $0,5 \times Q^{1/3}$
  - Charge à éclats :  $2,4 \times Q^{1/3}$

## ANNEXE 1 : EPREUVES ET CRITERES DE CLASSEMENT

### **Règlement (CE) n°440/2008 : Méthode A14 "Danger d'explosion"**

Le PA pour l'ensemble des granulométries est **positif** aux trois épreuves :

- sensibilité thermique (effet d'une flamme) : 6 mm,
- sensibilité mécanique (choc) : 40 J,
- sensibilité mécanique (friction) : 360 N.

**Le PA présente un danger d'explosion selon la méthode A14.**

*L'utilisation des normes AFNOR permet de déterminer précisément les niveaux : le PA pour l'ensemble des granulométries est :*

- *sensible à peu sensible à l'impact (10 à 50 J),*
- *peu sensible à la friction (quelques positifs à 353 N),*
- *réactif au chauffage externe / Audibert-Koenen (6 à 10 mm).*

*Ces essais permettent de détecter les matières susceptibles de présenter un danger intrinsèque d'explosion, en revanche, ils ne permettent pas d'évaluer concrètement les risques en phases industrielles et de transport.*

### **ONU Transport des Matières Dangereuses : Manuel d'épreuves et de critères ST/SG/AC.10/11Rev.5**

Les épreuves de la Série 1 montrent que le PA, pour toutes les granulométries, est une substance explosible, **positif** aux trois épreuves : Aptitude à la détonation 1a), Koenen 1b), Pression / temps 1c).

Les épreuves de la Série 2 montrent que le PA n'est pas trop insensible pour relever de la classe 1, **positif** aux épreuves :

- Aptitude à la détonation avec barrière 2a) pour les granulométries broyées et fines
- Koenen 2b); Pression temps 2c) pour toutes les granulométries,

Les épreuves de la série 3 montrent que le PA n'est pas trop dangereux pour être transporté et qu'il est accepté temporairement en classe 1, **négatif** aux quatre épreuves :

- mouton de choc BAM 3a),
- frottement BAM 3b),
- stabilité thermique à 75°C 3c),
- combustion à petite échelle 3d).

**Les épreuves de la série 6 : épreuves 6a) avec inflammateur et détonateur (\*) et épreuve 6c) montrent que le PA en emballage agréé au transport relève de deux classements (\*\*):**

- **Division 1.1D ONU n°0402 en raison du résultat positif à l'épreuve 6a) avec détonateur, il s'agit en général des PA de granulométrie  $\leq 15/20 \mu\text{m}$ .**
- **Exclu de la Classe 1 à l'issue des épreuves de la série 6 et affecté en Classe en 5.1 ONU n°1442, il s'agit en général des PA de granulométrie  $\geq 15/20 \mu\text{m}$ .**

*(\*) Il est à remarquer que l'exposition du PA aux effets d'un détonateur ne peut pas survenir accidentellement dans les conditions de transport; sans ce critère, l'ensemble des granulométries pourraient être affecté en Classe 5.1 en raison d'absence de tout effet violent à l'épreuve du brasier.*

*(\*\*) Il est à noter que le PA pour conserver ce classement, doit être en permanence stocké en emballage agréé au transport ou assimilé.*

**Circulaire Interministérielle 20 avril 2007 (DPPR/SEI2/IH-07-0110)**

Pour l'ensemble des granulométries, le PA présente les résultats aux épreuves de classement les résultats suivants :

- Indice d'Aptitude à la Détonation < 240 cartes,
- Vitesse de propagation d'une réaction en gouttière = 0 mm (absence de combustion),
- Non Explosion à l'épreuve de Hauteur Critique d'Explosion,

Les résultats dépendent de la granulométrie pour l'épreuve du Tir de cartouche de 80 mm avec relais de 20 g.

***En application du logigramme, le PA n'est pas inclus en classe 1 :***

- ***Directement, s'il est négatif au tir en cartouche de 80 mm avec relais de 20g, il s'agit en général des PA de granulométrie  $\geq 100 \mu\text{m}$ .***
- ***Suite l'approbation d'une Etude de Sécurité Particulière (\*) s'il est positif au tir en cartouche de 80 mm avec relais de 20g, il s'agit en général des PA de granulométrie  $\leq 100 \mu\text{m}$ .***

*(\*) Les Etudes de Sécurité Particulières doivent démontrer que le PA ne peut pas exprimer son caractère explosible dans les conditions d'exploitation de l'établissement considéré. Ces démonstrations reposent sur une analyse des risques de tous les cycles industriels et sur la connaissance des propriétés des diverses qualités de PA soumises aux diverses sollicitations accidentelles. Les ESP doivent être soumises à l'approbation de la DIRECCTE qui peut demander l'avis de l'IPE (Inspection des Poudres et Explosifs).*

## **ANNEXE 2 : PROPRIETES DU PERCHLORATE D'AMMONIUM**

---

### **CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES**

Le PA de formule  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  est un sel cristallin, hygroscopique, de couleur blanche, de densité 1,95 et utilisé sous forme de particules approximativement sphériques de diamètres compris entre le micron et le millimètre. L'ion perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ ) lui donne ses caractéristiques d'oxydant très puissant et l'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) a un certain caractère réducteur.

Ceci confère au PA une réactivité en matière de comportement pyrotechnique que l'on ne retrouve pas, par exemple, pour d'autres perchlorates comme le Perchlorate de Sodium (principal composé chimique utilisé pour la synthèse du PA).

Le PA est réputé commencer à se décomposer à partir de 150°C. En analyse thermique différentielle, on observe un changement de phase endothermique à partir de 240°C suivi d'une décomposition partielle quand la température augmente, et il se décompose totalement au-delà de 420°C environ. Sa décomposition libère les espèces telles que :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ...pouvant conduire à des éclatements pneumatiques.

A noter que le PA manipulé en ambiance chaude et humide est corrosif vis-à-vis de l'acier.

### **CARACTÈRE EXPLOSIBLE**

Les éléments ci-dessous constituent une synthèse des éléments disponibles dans la bibliographie internationale et des travaux réalisés par la société Herakles (Déclarant REACH).

Le PA pur est connu pour une certaine aptitude à la détonation s'il est soumis à des sollicitations très intenses, telles une onde de choc, issues d'une détonation voisine ou l'impact par des éclats primaires supersoniques.

Son niveau de sensibilité au choc intense reste constant quelque soit la granulométrie. Cette sensibilité reste modérée, elle est de plus de 22 kbars, déterminée à l'épreuve d'Indice d'Aptitude à la Détonation (IAD) - norme AFNOR NF T70-502 - et à des épreuves spécifiques en plus grandes dimensions. Un tel niveau de choc ne peut provenir que d'une détonation au contact ou très proche. Ce scénario peut être exclu en situation industrielle par des moyens de maîtrise des risques adaptés, c'est-à-dire l'absence de tout risque de détonation à proximité immédiate du PA.

Le diamètre critique de détonation augmente presque proportionnellement à l'accroissement de la granulométrie, de quelques millimètres pour quelques microns à une vingtaine de centimètres pour 200 microns. Le diamètre critique est le diamètre en-deçà duquel toute détonation s'interrompt car l'onde de détonation ne peut pas auto-entretenir sa propagation.

Des éclats supersoniques sont aptes à entraîner une transition choc-détonation s'ils ont une vitesse suffisante et une surface "impactante" supérieure au diamètre critique du produit. Les granulométries susceptibles de cette transition sont donc les plus fines car les éclats primaires sont par nature petits (quelques millimètres de côté). Cette aptitude à la transition choc-détonation est à relativiser, expérimentalement, des éclats de 15 g à 900 m/s ou de 12 g à 1500 m/s n'entraînent pas la détonation de PA ( $\approx 15 \mu\text{m}$ ) en futs acier standard appartenant pourtant à la famille des "fin" classés en DR 1.1D.

L'aptitude à la détonation est aussi très dépendante de la masse volumique apparente, la réactivité est maximale autour de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , au-dessus de  $1600 \text{ kg/m}^3$ , le PA n'est plus apte à la détonation via les tests usuels.

La vitesse de détonation du PA est de 3400 m/s pour une masse volumique apparente de  $1000 \text{ kg/m}^3$ , et ce quelle que soit sa granulométrie, sa pression de détonation est de 60 kbars et son équivalent TNT est de 0,4. Cette dernière valeur est identique, que ce soit par les calculs de thermochimie via le code de thermodynamique CHEETAH ou par les essais à moyenne et grande échelles.

Par ailleurs, le PA pur est incapable de présenter une décomposition ou une combustion auto-entretenu lorsqu'il est à pression atmosphérique et à température ambiante. Ceci est vérifié par l'épreuve réglementaire de combustion en gouttière - norme AFNOR NF T70-507. Pour assurer une décomposition / combustion auto-entretenu du PA, il faut soumettre le PA à une pression minimale d'une vingtaine de bars.

Associé à ses autres propriétés, cela entraîne que le PA pur n'est pas apte à la transition déflagration détonation comme cela est démontré par les essais d'inflammation sous confinement sévère (450 bars) et ce même à haute température (épreuve ONU 5 b).

Par ailleurs, ses piètres propriétés de combustion font que le PA ne présente pas de flux thermiques significatifs lorsqu'il se décompose en étant soumis à un incendie externe, ceci a par exemple été vérifié par des essais d'incendie à grande échelle ou via les épreuves ONU 6 c).

Enfin, le PA peut présenter un phénomène de thermoinitiation par auto-échauffement. Sa température critique de thermoinitiation est de 190°C - norme AFNOR NF T70-526. A la température immédiatement supérieure, le délai de réaction est d'une cinquantaine d'heures et le type de réaction est un éclatement pneumatique. Ce risque d'explosion, si le produit est échauffé en ambiance confinée, est un comportement courant pour de nombreuses matières comburantes.

## CARACTÈRE COMBURANT

La réglementation définit, comme "matières comburantes", les substances ou mélanges qui, sans être nécessairement combustibles eux-mêmes, peuvent, généralement en cédant de l'oxygène, provoquer ou favoriser la combustion d'autres matières. En tant que substance oxydante, le PA entre dans cette classe.

Les propriétés d'oxydant très puissant du PA font qu'il est le constituant principal et indispensable des propergols solides. Les réducteurs associés sont la poudre d'aluminium et le liant polymérique.

Le développement de mélanges explosifs constitués de PA et de combustibles a été tenté vers 1912 en Belgique, cela est resté sans suite en raison du coût, des performances médiocres et des fumées contenant de l'acide chlorhydrique. En revanche, le mélange équivalent Nitrate d'Ammonium / Fuel, qui n'a pas ces inconvénients, est utilisé aujourd'hui.

Ainsi, il est possible que des mélanges accidentels de PA avec des matières combustibles ou réductrices soient susceptibles de créer des mélanges inflammables, voire explosibles. Il est aussi nécessaire de prendre en considération que la sensibilité et la réactivité de ces média sont liées à :

- la nature des produits contaminant le PA (lubrifiant, métaux, ...),
- à la proportion PA/contaminant,
- à la quantité de PA contaminée,
- au caractère plus ou moins intime du mélange constitué,
- à l'environnement dans lequel se produit la contamination (confinement, température...).

Des investigations ont été conduites pour déterminer les sensibilités au choc, à la friction et à la chaleur de mélanges de PA avec des lubrifiants ou à des particules métalliques dans des proportions 99/1, 95/5, 80/20 et 50/50, à l'ambiante et à chaud. Un accroissement de la sensibilité au choc et à la friction est observé, par exemple :

- pour la sensibilité au choc - norme AFNOR NF T70-500, une valeur minimale de 6 Joules est enregistrée pour un mélange 95/5 alors que les valeurs des PA purs (ou des mélanges 50/50) varient de 8 à 20 Joules,
- pour la sensibilité à la friction – norme AFNOR NF T70-503, une valeur minimale de 59 Newtons est enregistrée pour le mélange 80/20 alors que les valeurs des PA purs sont de 353 Newtons et les valeurs des mélanges 95/5 sont supérieures à 200 Newtons.

Pour la sensibilité à la chaleur, les investigations ont portées sur la température d'auto-inflammation – norme AFNOR NF T70-504, et sur la température critique de thermoinitiation – norme AFNOR NF T70-526:

- la température d'auto-inflammation (auto-décomposition) reste inchangée pour les mélanges par rapport au PA pur,
- la température critique peut être abaissée d'une quinzaine de degrés, soit 175°C au lieu de 190°C pour le PA pur.

Ces investigations ont porté, en particulier, sur les mélanges les plus réactifs (optimum oxydant / réducteur), et cependant, elles ne montrent pas d'accroissement inquiétant des sensibilités aux sollicitations accidentelles. En termes de réactivité, ces mélanges sont susceptibles de se décomposer et de s'enflammer. Sous un confinement important (plusieurs centaines de bars), ces mélanges, suite à une prise en feu, peuvent exploser comme l'ensemble des comburants pulvérulents et pollués par les matières combustibles ou réductrices, tel qu'observé au test ONU 5 b).

La maîtrise du risque comburant doit donc être assurée en évitant toute contamination du PA par des matières susceptibles d'augmenter sa réactivité et sa sensibilité. Dans les conditions industrielles de mise en œuvre du PA pur, il convient de répertorier les matières pouvant le contaminer (lubrifiant, particules métalliques, éléments d'emballage,...), de limiter le plus possible leur utilisation et dans les cas où celle-ci est incontournable, de mettre en place des barrières adaptées pour éviter les mélanges avec le PA.

## ANNEXE 3 : ACCIDENTOLOGIE

### FRANCE

La base de données d'accidentologie ARIA indique 9 incendies ou explosions mettant en cause le PA. Ils concernent des fabrications de compositions pyrotechniques à l'exception de l'un d'entre eux (N°36817 du 01/10/1992 à Saint-Médard-en-Jalles) qui concerne la décomposition localisée de PA suite à la rupture d'une pièce mécanique d'un broyeur. Les fabrications de compositions pyrotechniques sont hors du cadre du présent document.

En complément d'autres bases ont été consultées afin de compléter le retour d'expérience. Les enregistrements remontent aux années 60. On note surtout des incidents et accidents dans ces années; ils deviennent beaucoup plus rares ensuite.

Sur tous les incidents, il est démontré ou soupçonné un mécanisme d'oxydoréduction PA + réducteur (graisse, huile, plastique, caoutchouc, poussière d'aluminium,...) ou de décomposition thermique catalysée par de la rouille.

Dans les cas d'oxydoréduction, il faut, de plus, que le mélange PA + réducteur soit soumis à une agression (thermique, mécanique,...). C'est pourquoi, les phénomènes ont lieu préférentiellement dans l'atelier de broyage, sur des machines en mouvement.

Ces incidents montrent, par leurs dégâts relativement faibles et par des observations plus spécifiques, qu'il n'y a jamais eu de détonation, y compris localement.

De plus, plusieurs incidents, notamment celui du 18/08/84, montrent que seule la partie polluée réagit, sans transmission au produit non pollué.

Date	Installation / Equipement	Type de phénomène	Conséquences	Causes
14/01/63	Broyage / ensachage	Prise en feu	Perte du sac et de 25 kg de PA	Corps étranger
28/02/63	Broyage / écluse vers sécheur	Explosion	Opérateur blessé par des éclats au bras	PA + poussières
06/11/64	Broyage / Vanne écluse	Bruit	Matérielles mineures	PA + rouille, limaille, ...
16/02/65	Broyage / Emoteur	Explosion	Destruction roulement à billes	PA + graisse
10/05/65	Broyage	Explosion	Matérielles mineures	PA + graisse silicone
13/05/65	Broyage / Trémie	Prise en feu	Matérielles mineures	PA + caoutchouc
14/06/65	Broyage / Tamis	Prise en feu	Matérielles mineures	PA + graisse + divers matériaux combustibles
01/09/65	Broyage / Palier broyeur	Explosion	Matérielles mineures	PA + huile
03/06/66	Circuit d'air malaxage	Explosion de poussières	Brûlures mortelles d'un opérateur	Poussières d'aluminium + poussières de PA
05/07/67	Chargement PA/ Vis de chargement	Explosion	Destruction palier	PA + graisse
13/09/67	Broyage/ Palier broyeur	Explosion	Destruction broyeur	PA + huile
27/01/69	Broyage/ Palier broyeur	Explosion	Destruction palier	PA + huile
13/10/69	Broyage / Palier broyeur	Explosion	Matérielles mineures	PA + huile + rouille
18/07/84	Vanne	Explosion	Matérielles mineures	PA + graisse
14/08/90	Broyage / Capteur de niveau	Explosion	Détérioration capteur	PA + cuivre + plastique
01/10/92	Broyage	Décomposition du PA	Matérielles mineures	Rupture d'un marteau de broyeur
06/02/10	Enfûtage	Décomposition du PA	Opérateur incommodé par les fumées + Matérielles mineures	PA + caoutchouc + poussières métalliques
07/06/10	Broyage	Décomposition du PA	Matérielles mineures	PA + caoutchouc



## ETRANGER

La base de données d'accidentologie ARIA indique 2 incendies ou explosions mettant en cause le PA à l'étranger, aux USA en l'occurrence. Le premier concerne la fabrication de compositions pyrotechniques à Las Vegas, il qui sort du cadre du présent document, le second est décrit à la suite.

L'accident du 4 mai 1988 survenu dans l'usine PEPCON de fabrication de PA (Henderson, Nevada, USA) constitue un fait majeur. En effet, il a provoqué le décès de deux employés, des blessures à plusieurs centaines de personnes et la destruction complète de l'usine en raison de deux explosions de plus d'une centaine de tonnes d'équivalent TNT. Enfin, la présence fortuite d'un caméraman a permis l'enregistrement d'un film extrêmement impressionnant.

De nombreuses investigations ont permis de déterminer le scénario et les causes de cet accident. On peut se reporter aux documents indiqués dans la liste des références, documents qui constituent une synthèse des éléments d'analyse réputés les plus fiables. Ces articles tendent à démontrer que cet accident n'a été rendu possible qu'en raison de négligences, de la méconnaissance des risques et d'installations inadaptées. Les principales causes sont listées ci-dessous :

- Cause la plus probable de l'initiation :
  - o brandons issus de soudage par grand vent et atteignant des fûts de PA pollués qui étaient entreposés ouverts.
  
- Facteurs aggravants :
  - o Pas de séparation physique entre les différents ateliers.
  - o Bâtiments constitués de matériaux combustibles.
  - o Absence d'élimination des poussières de PA.
  - o Pas d'exercice incendie.
  - o Deux incendies antérieurs n'avaient pas entraîné de renforcement de la sécurité.
  - o Sols en bitume à haut taux de pétrole (25%), combustible et susceptible de devenir un contaminant organique du PA.
  - o Conteneur du PA en matière combustible (polyéthylène) et susceptible de devenir un contaminant organique en cas de fusion.
  - o Conteneur en aluminium susceptible d'alimenter le feu en matière réductrice.
  - o Forte compacité de la méthode de stockage permettant la détonation par influence.
  - o Gazoduc traversant le site : gaz alimentant à l'incendie et/ou créant un mélange oxydant / réducteur intime (explosif analogue au Nitrate / Fuel).
  - o Panne du réseau d'eau incendie.
  - o Effet "auto-propulsif" de fûts initiés par le dessous.
  - o Non application par l'industriel des demandes de l'administration pour une amélioration de la sécurité.

En dehors des facteurs aggravants comme la panne du réseau d'eau incendie, il apparaît que c'est la pollution du PA par des matières organiques (combustible gazeux, polyéthylène, bitume, ...) qui est à l'origine de l'emballement de l'incendie et dans les conditions particulières du site, s'est poursuivi par des explosions en masse du PA.

C'est toujours facile de le dire à postériori mais l'accident semblait vraiment inévitable dans cette usine au vu de ces analyses. Il est à noter que la responsabilité juridique de l'accident a été partagée entre PEPCON et la société gérant le gazoduc traversant le site.





**DT 103**

Réalisé par le département Technique de l'UIC –  
Le Diamant A – 92909 PARIS La Défense cedex

Impression et diffusion CP Chimie Promotion–  
n° ISSN : 1258 4088  
Dépôt légal : novembre 2013

© Union des Industries Chimiques -Droits réservés