



Secrétariat

Distr.
GÉNÉRALE

ST/SG/AC.10/C.3/2005/11
8 avril 2005

FRANÇAIS
Original: ANGLAIS

COMITÉ D'EXPERTS DU TRANSPORT DES MARCHANDISES
DANGEREUSES ET DU SYSTÈME GÉNÉRAL HARMONISÉ
DE CLASSIFICATION ET D'ÉTIQUETAGE
DES PRODUITS CHIMIQUES

Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses

Vingt-septième session, 4-8 juillet 2005
Point 3 a) de l'ordre du jour provisoire

EXPLOSIFS, MATIÈRES AUTORÉACTIVES ET PEROXYDES ORGANIQUES

Épreuves de la série 8

Mode opératoire et critère s'appliquant à l'épreuve modifiée du tube avec événement

Communication de l'expert de l'Espagne

OBJET DU PRÉSENT DOCUMENT

La présente proposition vise à faire adopter, sur la base d'un mode opératoire et d'un critère précis, l'épreuve modifiée du tube avec événement en tant qu'épreuve de la série 8, de type d).

HISTORIQUE

À sa réunion de décembre 2002, le Sous-Comité d'experts du transport des marchandises dangereuses est convenu d'introduire les épreuves de la série 8 dans le Manuel d'épreuves et de critères. Les épreuves 8 a), b) et c) devaient servir à déterminer si une émulsion, une suspension ou un gel de nitrate d'ammonium servant à la fabrication des explosifs de mine (ENA), pouvait relever de la division 5.1 (N° ONU 3375). L'épreuve 8 d) du tube avec événement, facultative, avait été incluse dans cette série d'épreuves comme méthode devant permettre de déterminer si une matière pouvait être transportée en citernes (1).

Cette épreuve 8 d) a fait l'objet d'une controverse parce que, entre autres motifs, la vitesse de chauffe de l'échantillon n'avait pas été précisée dans le mode opératoire. Ceci explique peut-être pourquoi, dans certains cas qui ont été relatés (2, 3), cette épreuve n'a pu être reproduite ou n'a pas été discriminative.

Dans le but de rendre cette épreuve plus reproductible et moins difficile, les entreprises Orica Explosives et Dyno Nobel ont mis au point en Australie une nouvelle épreuve modifiée du tube avec évent (MVPT) (4). Se fondant sur ces travaux, l'autorité australienne compétente a, à son tour, proposé une épreuve modifiée du tube avec évent (5). Le Groupe de travail des émulsions de nitrate d'ammonium (ENA) a proposé que les travaux ultérieurs de mise au point de l'épreuve 8 d) se fassent en tenant compte des directives élaborées par l'autorité australienne, l'Australie ainsi que l'Espagne ayant accepté de poursuivre les analyses.

Depuis lors, de très nombreux essais ont été réalisés en Australie (6) et en Espagne (7, 8) sur une large gamme de préparations en émulsion et en suspension, selon le mode opératoire de la MVPT.

MOTIFS

La présente proposition vient à l'appui de la proposition faite par l'Australie à la vingt et unième session du Sous-Comité (5), tout en conservant le critère fondamental de l'épreuve 8 d) en vigueur (1), c'est-à-dire un feu de bois dont la combustion est *«d'une intensité et d'une durée suffisantes pour que la matière puisse éventuellement réagir»* et le fait qu'*«On considère que le résultat est positif (+) et que la matière ne doit pas être transportée en citernes si l'on observe une explosion ou une fragmentation du tube»*.

Sans évoquer le critère proposé, nous estimons que le mode opératoire expérimental présenté par l'Australie pour la MVPT est approprié. La présente proposition a donc été élaborée selon cette procédure, même si toute référence au «temps d'exécution» a été supprimée.

Il a été constaté que le diamètre limite de l'évent (c'est-à-dire le diamètre maximal pour lequel la rupture du récipient est observée) permet de différencier les différentes matières selon leurs caractéristiques chimiques et physiques. En outre, à la lumière des résultats de la référence (8), on peut affirmer qu'en général le comportement des diamètres limites des événements découle logiquement des différents facteurs pris en compte qui peuvent avoir une incidence sur la capacité de réaction d'une matière à un feu extérieur.

Le mode opératoire idéal pour la MVPT consisterait à déterminer la valeur du diamètre limite de l'évent de telle sorte que les matières pourraient être comparées d'une manière analogue à celle de l'épreuve de Koenen. Les coûts élevés de la MVPT ont fait qu'il était pratique d'employer un diamètre d'évent donné et de rechercher les effets de l'explosion et de la mise à l'air en vue de déterminer si la capacité de réaction d'une matière est plus forte que la norme. L'adoption d'un diamètre d'évent de [85] mm permettrait de déterminer si une ENA peut être transportée en citernes mobiles et, en outre, d'assurer le transport de la plupart des ENA actuellement commercialisées.

L'une des modifications à apporter à l'épreuve, appropriée selon nous, est l'obligation pour satisfaire à l'épreuve de reproduire celle-ci avec le même résultat, afin de réduire l'incertitude

sur les erreurs expérimentales observées. Le mode opératoire proposé stipule qu'il faut répéter l'épreuve deux fois. Dans le document informel UN/SCETDG/25/INF.74 (8), il est indiqué que différents résultats (mise à l'air et explosion) avaient été obtenus pour certaines matières et certains diamètres d'évent. Le fait qu'il faille exécuter deux épreuves pour obtenir un résultat négatif n'est pas une nouveauté. Dans son épreuve à grande échelle de résistance à un brasier du récipient avec évent, le Bureau des mines (Département de l'intérieur des États-Unis) indique que «*Deux épreuves ont été exécutées sur chaque échantillon. Les résultats d'épreuve ont été considérés comme étant positifs lorsque pour chacune des deux épreuves l'échantillon explosait ou détonait. La fragmentation du récipient attestait de l'explosion ou la détonation*» (9). Cette condition n'a pas été appliquée à l'épreuve 8 d) du tube avec évent. Nous sommes toutefois convaincus que son introduction convient au mode opératoire proposé.

RECOMMANDATION

Il est recommandé d'adopter en tant qu'épreuve de la série 8, du type d) l'épreuve modifiée du tube avec évent telle qu'elle figure à l'annexe.

La présente proposition vise aussi à incorporer la modification suivante du tableau 18.1:

Code	Nom de l'épreuve	Section
8 a)	Épreuve de stabilité à la chaleur pour les ENA ^a	18,4
8 b)	Epreuve d'amorçage de la détonation à grande échelle pour les ENA ^a	18,5
8 c)	Épreuve de Koenen ^a	18,6
8 d)	Épreuve modifiée du tube avec évent ^b	18,7

^a Cette épreuve est destinée au classement.

^b Cette épreuve vise à déterminer si la matière peut être transportée en citernes.

RÉFÉRENCES

1. «Recommandations relatives au transport des marchandises dangereuses. Manuel d'épreuves et de critères», ST/SG/AC.10/11/Rev.4, Genève 2003.
2. J. Vestre, Dyno Nobel Europe, Forcit OY et Kimit AB, «Evaluation of proposed USA Vented Pipe Test», 13 mars 2002.
3. H. Karlström, Dyno Nobel Europe, Forcit OY et Kimit AB «Further Characterisation and Development of the USA Vented Pipe Test», 13 mars 2002.
4. D. L. Kennedy, Orica Explosives et Dyno Nobel, «The Modified Vented Pipe Test», 14 juin 2002.

5. Groupe de travail des ENA, «Future Work. Manual of Tests and Criteria. Test 8 d) – Vented Pipe Test», UN/SCETDG/21/INF.69, Annexe 1, Genève, juillet 2002.
 6. D. L. Kennedy, Orica Explosives, «A Review of the Modified Vented Pipe Test», UN/SCETDG/24/INF.45, Genève, décembre 2003.
 7. J. R. Quintana, F. Beitia et F. Cimadevilla, UEE, «Preliminary Results of Modified Vented Pipe Test (Australian Procedure) on Ammonium Nitrate Emulsions and Suspensions (ANE)», UN/SCETDG/23/INF.32, Genève, juillet 2003.
 8. J. R. Quintana et F. Beitia, UEE, «Performance of Modified Vented Pipe Test (Australian Procedure) on Ammonium Nitrate Emulsions and Suspensions (ANEs)», UN/SCETDG/25/INF.74, Genève, juillet 2004.
 9. T. S. Bajpayee, «Comparative Evaluation of Large Scale Vented Vessel Bonfire and Deflagration-to-Detonation Transition Tests of Blasting Agents», Rapport interne n° 4875, Département de l'intérieur des États-Unis, Bureau des mines, Pittsburgh, 1991.
-

Annexe

Mode opératoire et critères s'appliquant à l'épreuve modifiée du tube avec événement

18.7.1 *Épreuve 8 d): Épreuve modifiée du tube avec événement*

18.7.1.1 *Introduction*

Cette épreuve n'est pas destinée au classement mais elle figure dans le présent Manuel en tant que méthode visant à déterminer si des matières en vrac peuvent être transportées en citernes.

L'épreuve du tube avec événement sert à évaluer les effets de l'exposition à un feu important, sous confinement avec aération, d'une matière susceptible d'être classée comme nitrate d'ammonium en émulsion, suspension ou gel servant à la fabrication d'explosifs de mine.

18.7.1.2 *Appareillage et matériels*

On utilise le matériel suivant:

- a) Un récipient aéré comportant un tube en acier étiré doux d'un diamètre intérieur de 265 ± 10 mm, d'une longueur de 580 ± 10 mm et d'une épaisseur de paroi de $5 \pm 0,5$ mm. Les plaques supérieure et inférieure, de forme carrée de 300 mm de côté, sont en acier doux d'une épaisseur de $6 \pm 0,5$ mm. Elles sont fixées au tube par une soudure d'angle d'une épaisseur d'au moins 5 mm. Le diamètre de l'évent de la plaque supérieure est de $[85] \pm 1$ mm. Deux autres petits trous sont forés dans la plaque supérieure pour accueillir les sondes thermocouples;
- b) Un bloc de béton de forme carrée de 400 mm de côté environ et d'une épaisseur de 50 à 75 mm;
- c) Un support métallique destiné à soutenir le récipient à une hauteur de 150 mm au-dessus du bloc de béton;
- d) Un brûleur à gaz compatible avec un débit de gaz propane pouvant atteindre 60g/min. Il repose sur le bloc de béton, en dessous du support. Le brûleur pour wok mongol à 32 jets est un exemple de brûleur qui convient;
- e) Un écran métallique destiné à protéger la flamme de gaz propane des vents latéraux. Il peut être fait d'une feuille métallique galvanisée d'une épaisseur de 0,5 mm environ. Le diamètre de l'écran est de 600 mm et sa hauteur de 250 mm. Quatre événements adaptables d'une largeur de 150 mm et d'une hauteur de 100 mm sont placés à égale distance les uns des autres autour de l'écran afin qu'une quantité suffisante d'air atteigne la flamme de gaz;

- f) Une ou plusieurs bouteilles à gaz propane reliées par un raccord aboutissant dans un détendeur. D'autres gaz combustibles peuvent être employés à condition que la vitesse de chauffe indiquée puisse être obtenue. Ce détendeur doit réduire la pression de 600 kPa de la bouteille à gaz propane à 150 kPa environ. Le gaz s'écoule ensuite à travers un débitmètre à flotteur capable de mesurer un débit de gaz propane pouvant atteindre 60g/mn et à travers un robinet à pointeau. Un robinet électromagnétique est employé pour admettre ou suspendre à distance l'arrivée du gaz propane. Généralement, quatre bouteilles à gaz propane de 9 kg permettent d'obtenir le débit souhaité de gaz pendant une durée maximum de cinq essais. Lors de leur mesure au cours du calibrage, la pression du gaz et le débit sont réglés pour qu'une vitesse de chauffe de $3,3 \pm 0,3$ K/mn puisse être obtenue;
- g) Trois thermocouples équipés de sondes en acier inoxydable d'une longueur de 500 mm (2 sondes) et de 100 mm (1 sonde) et de câbles de compensation gainés en acier de fibres de verre;
- h) Un collecteur de données susceptible d'enregistrer les lectures des thermocouples;
- i) Des caméras cinématographiques ou vidéo pour l'enregistrement en couleurs de l'épreuve, fonctionnant de préférence à grande vitesse et à vitesse normale;
- j) De l'eau pure destinée au calibrage;
- k) La matière à éprouver;
- l) Des indicateurs de pression du souffle, des radiomètres et le matériel d'enregistrement associé susceptibles d'être employés aussi.

18.7.1.3 *Calibrage*

- 18.7.1.3.1 Le récipient est rempli d'eau pure jusqu'à 75 % de son contenu (c'est-à-dire à une hauteur de 435) et est chauffé selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe 18.7.1.4. L'eau à température ambiante est chauffée jusqu'à 90 °C, la température étant surveillée au moyen du thermocouple plongé dans l'eau. La variation de la température en fonction du temps doit correspondre à une ligne droite dont la pente est la «vitesse de chauffe de calibrage» pour un récipient et une source de chaleur donnés.
- 18.7.1.3.2 La pression et le débit du gaz doivent être réglés de manière qu'une vitesse de chauffe de $3,3 \pm 0,3$ K/mn puisse être obtenue.
- 18.7.1.3.3 Ce calibrage doit être exécuté avant l'épreuve d'une quelconque ENA. Il peut être appliqué aux épreuves exécutées dans la journée de son exécution, à condition qu'aucune modification ne soit apportée au modèle du récipient ou à l'alimentation en gaz. Un nouveau calibrage doit être exécuté lors d'un changement de brûleur.

18.7.1.4 *Mode opératoire*

18.7.1.4.1 Le bloc de béton est placé horizontalement, au moyen d'un niveau à bulle d'air, sur un fond sablonneux. Le brûleur à gaz propane est placé au centre du bloc de béton et est relié au tuyau d'alimentation en gaz. Le support métallique est placé au-dessus du brûleur.

18.7.1.4.2 Le récipient est placé verticalement sur le support et il est arrimé de manière à éviter qu'il ne se renverse. Le récipient est rempli d'ENA non tassée jusqu'à 75 % de son volume (à une hauteur de 435 mm). La température initiale de l'ENA doit être consignée. La matière est emballée avec soin pour éviter que des cavités ne se forment. L'écran contre le vent est placé autour de la base du montage afin de protéger la flamme de gaz propane d'une dissipation de la chaleur en raison des vents latéraux.

18.7.1.4.3 Les positions des thermocouples sont les suivantes:

- La première sonde d'une longueur de 500 mm (T1) est placée dans la flamme de gaz;
- La deuxième sonde d'une longueur de 500 mm (T2) est plongée dans le récipient, de manière que sa pointe soit située à une distance de 80 à 90 mm du fond du récipient;
- La troisième sonde d'une longueur de 100 mm (T3) est placée dans la zone au-dessus de l'échantillon, à une profondeur de 20 mm dans le récipient.

Les thermocouples sont reliés au collecteur de données. Les fils des thermocouples et le collecteur de données sont dûment protégés contre l'appareillage d'essai en cas d'explosion.

18.7.1.4.4 La pression et le débit du gaz propane sont vérifiés et ajustés aux valeurs employées au cours du calibrage avec l'eau décrit dans le paragraphe 18.7.1.3. Les caméras vidéo et les autres matériels d'enregistrement sont vérifiés et mis en marche. Le fonctionnement des thermocouples est vérifié et l'enregistrement des données est entamé, l'intervalle de temps entre deux lectures de thermocouples ne dépassant pas 10 s et étant de préférence plus court. L'épreuve ne doit pas être exécutée lorsque la vitesse du vent dépasse 6 m/s. Lorsque la vitesse du vent est plus élevée, des précautions supplémentaires contre les vents latéraux sont nécessaires pour éviter que la chaleur ne se dissipe.

18.7.1.4.5 Le brûleur à gaz propane peut être allumé sur place ou à distance, et l'ensemble des techniciens doit immédiatement se retrancher dans un lieu sûr. Le déroulement de l'épreuve est suivi en surveillant les lectures des thermocouples et les images de la télévision en circuit fermé. Le temps du début de l'épreuve est défini comme étant l'instant où le tracé du thermocouple dans la flamme T1 commence à s'élever.

18.7.1.4.6 Le réservoir à gaz doit être suffisamment grand pour permettre à la matière de réagir éventuellement et pour maintenir un feu pendant une durée qui dépasse celle pendant laquelle l'échantillon se consume totalement. Si le récipient ne se rompt pas, le système doit pouvoir refroidir avant le démontage avec soin du dispositif d'essai.

18.7.1.4.7 Le résultat de l'épreuve est fonction de la question de savoir si la rupture du récipient est observée ou non avant que l'épreuve ne se soit terminée. Les faits suivants prouvent l'achèvement de l'épreuve:

- L'observation visuelle et auditive de la rupture du récipient, accompagnée d'une éventuelle disparition des tracés de thermocouple; ou
- L'observation visuelle et auditive d'une mise à l'air brutale, accompagnée d'un relèvement des deux tracés de thermocouple dans le récipient, et l'absence de matière subsistant dans le récipient; ou
- L'observation visuelle de la décroissance des niveaux de fumée à la suite du relèvement de deux tracés de thermocouple à des températures supérieures à 300 °C, et l'absence de matière subsistant dans le récipient.

Aux fins de l'évaluation des résultats, dans le mot «rupture», on inclut toute défaillance des soudures et toute fissure du métal du récipient.

18.7.1.4.8 L'épreuve est exécutée deux fois à moins qu'un résultat positif ne soit observé.

18.7.1.5 *Critères d'épreuve et méthode d'évaluation des résultats.*

On considère que le résultat est positif (+) et que la matière ne doit pas être transportée en citernes en tant que marchandise dangereuse de la division 5.1 si l'on observe une explosion à chaque épreuve. La rupture du récipient atteste de l'explosion. Lorsque la matière est consommée dans les deux épreuves et qu'aucune rupture du récipient n'est observée, on considère que le résultat est négatif (-).

18.7.1.6 *Exemples de résultats*

Matière	Résultat
76,0 Nitrate d'ammonium / 17,0 Eau / 5,6 Huile de paraffine / 1,4 Émulsifiant PIBSA	–
84,0 Nitrate d'ammonium / 9,0 Eau / 5,6 Huile de paraffine / 1,4 Émulsifiant PIBSA	+
67,7 Nitrate d'ammonium / 12,2 Nitrate de sodium / 14,1 Eau / 4,8 Huile de paraffine / 1,2 Émulsifiant PIBSA	–
67,4 Nitrate d'ammonium / 15,0 Nitrate de méthylamine / 12,0 Eau / 5,0 Glycol / 0,6 Épaississant	–
71,4 Nitrate d'ammonium / 14,0 Nitrate d'hexamine / 14,0 Eau / 0,6 Épaississant	–
