

RAPPORT D'ÉTUDE

01/02/2005

N° DRA – 2005 - 46055

**Méthodes pour l'évaluation et la prévention des
risques accidentels (DRA 35 - rapport Ω 11)**

**Connaissance des phénomènes d'auto-
échauffement des solides combustibles**

INERIS

Méthode pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels (DRA 35 - rapport Ω 11)

Connaissance des phénomènes d'auto-échauffement des solides combustibles

INERIS

Client (ministère, industriel, collectivités locales) : Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD)

Liste des personnes ayant participé à l'étude : S. EVANNO, J.P. PINEAU, J. CHAINEAUX, R. LODEL, D. CARSON

PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

| Révision | Relecture | Application | Modifications |
|----------|--------------|--------------|---|
| PROJET | Mars 2002 | Avril 2002 | Création du document Projet de rapport envoyé au MATE en Avril 2002 |
| FINAL | Février 2005 | Février 2005 | Validation du rapport final par le MEDD |

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|---------|---|---|---|
| NOM | S. EVANNO | D. GASTON | B. FAUCHER |
| Qualité | Ingénieur Unité Gestion des crises et Retour d'Expérience | Directeur Adjoint Direction des Risques Accidentels | Directeur Direction des Risques Accidentels |
| Visa | Signé le 22/04/2002 | Signé le 22/04/2002 | Signé le 24/04/02 |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| 1. OBJECTIF ET DOMAINE D'APPLICATION | 7 |
| 1.1 Contexte général | 7 |
| 1.2 Objectifs | 7 |
| 1.3 Domaine d'application | 7 |
| 1.4 Plan retenu | 8 |
| 2. ACCIDENTOLOGIE..... | 9 |
| 3. DESCRIPTION THEORIQUE DE L'AUTO-ECHAUFFEMENT | 13 |
| 3.1 Introduction..... | 13 |
| 3.2 Modèles théoriques | 17 |
| 3.2.1 Modèle de SEMENOV | 19 |
| 3.2.1.1 Equation d'ARRHENIUS..... | 19 |
| 3.2.1.2 Equation de NEWTON..... | 20 |
| 3.2.1.3 Dimension et température critique..... | 20 |
| 3.2.2 Modèle de FRANCK-KAMENETSKII | 22 |
| 3.2.2.1 Théorie de FRANCK-Kamenetskii | 22 |
| 3.2.2.2 Extrapolation du modèle de FRANCK-KAMENETSKII ^[9] | 25 |
| 3.2.3 Modèle de THOMAS..... | 26 |
| 3.3 Paramètres influents sur l'auto-échauffement | 28 |
| 3.3.1 ASPECTS LIES AUX SOURCES DE CHALEUR | 29 |
| 3.3.1.1 Présence de composés plus ou moins oxydables | 29 |
| 3.3.1.1.1 Introduction..... | 29 |
| 3.3.1.1.2 Oxydation des corps gras | 30 |
| 3.3.1.1.3 Classement des peroxydes | 32 |
| 3.3.1.1.4 Catalyseurs d'oxydation | 33 |
| 3.3.1.1.5 Inhibiteurs d'oxydation..... | 34 |
| 3.3.1.2 Processus de fermentation | 34 |
| 3.3.1.2.1 Influence du processus de fermentation sur l'auto-échauffement ... | 34 |
| 3.3.1.2.2 Influence de l'humidité sur le processus de fermentation | 36 |
| 3.3.1.2.3 Exemples de cas de fermentation | 37 |
| 3.3.1.3 Condensation de vapeur d'eau..... | 37 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.3.1.3.1 | Influence de la fixation d'humidité | 37 |
| 3.3.1.3.2 | Exemples de cas de reprise d'humidité..... | 38 |
| 3.3.1.4 | Synthèse | 39 |
| 3.3.2 | ASPECTS LIES AUX ECHANGES THERMIQUES ET MASSIQUES | 39 |
| 3.4 | Synthèse | 40 |
| 4. | METHODOLOGIE D'APPROCHE DES DANGERS LIES AUX PRODUITS SOLIDES COMBUSTIBLES..... | 41 |
| 4.1 | Essais associés à la caractéristion de l'oxydation chimique..... | 44 |
| 4.1.1 | Test ATD / ATG | 44 |
| 4.1.1.1 | Principe | 44 |
| 4.1.1.2 | Equipement | 48 |
| 4.1.1.3 | Exemple | 48 |
| 4.1.2 | Essais en étuve isotherme..... | 52 |
| 4.1.2.1 | Principe | 52 |
| 4.1.2.2 | Equipement | 52 |
| 4.1.2.3 | Exemple | 53 |
| 4.2 | Essais complémentaires | 57 |
| 4.2.1 | Examen par calorimétrie adiabatique | 57 |
| 4.2.1.1 | Action de l'air sec sur les produits secs..... | 59 |
| 4.2.1.2 | Action de l'air humide sur les produits secs..... | 63 |
| 4.2.2 | Oxydation biologique | 65 |
| 4.2.3 | Etuve isotherme en atmosphère appauvrie en O ₂ | 69 |
| 4.3 | Etude de cas | 71 |
| 4.3.1 | Produit froid stocké dans une ambiance chaude | 72 |
| 4.3.1.1 | Essais en laboratoire..... | 72 |
| 4.3.1.2 | Détermination des coefficients de la droite linéaire | 72 |
| 4.3.1.3 | Extrapolation au cas réel..... | 75 |
| 4.3.2 | Produit chaud stocké dans une ambiance froide | 75 |
| 4.3.2.1 | Essais en laboratoire..... | 75 |
| 4.3.2.2 | Détermination des coefficients de la droite linéaire | 76 |
| 4.3.2.3 | Extrapolation au cas réel..... | 78 |
| 5. | MESURES DE PREVENTION ET DE PROTECTION | 81 |
| 5.1 | Organisation du stockage sur parc ou sous hangar | 81 |
| 5.1.1 | Recommandations spécifiques au stockage sur parc..... | 82 |
| 5.1.2 | Recommandations spécifiques au stockage sous hangar | 84 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1.3 Organisation du stockage sous enceinte fermée | 84 |
| 5.1.4 Surveillance et détection des échauffements..... | 86 |
| 5.1.4.1 Surveillance des stockages sur parc ou sous hangar..... | 86 |
| 5.1.4.2 Surveillance des stockages sous enceinte fermée | 87 |
| 5.2 Moyens de lutte en cas d'auto-échauffements | 89 |
| 5.2.1 Lutte contre un échauffement de stockage | 89 |
| 5.2.2 Lutte contre une combustion vive | 90 |
| 6. CONCLUSION | 91 |
| 7. BIBLIOGRAPHIE..... | 93 |
| 8. LISTE DES ANNEXES | 95 |

1. OBJECTIF ET DOMAINE D'APPLICATION

1.1 CONTEXTE GENERAL

Depuis l'année 2000, le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement finance un programme d'études et de recherches, intitulé « Recueil des méthodes utilisées à l'INERIS dans le domaine des risques accidentels » (DRA-006).

L'objet de ce programme est de réaliser un recueil global formalisant l'expertise de l'INERIS dans le domaine des risques accidentels. Ce recueil sera constitué de différents rapports consacrés aux thèmes suivants :

- les phénomènes physiques impliqués en situation accidentelle (incendie, explosion, BLEVE...)
- l'analyse et la maîtrise des risques,
- les aspects méthodologiques pour la réalisation de prestations réglementaires (étude de dangers, analyse critique..)

Chacun de ces documents reçoit un identifiant propre du type « Ω -X » afin de faciliter le suivi des différentes versions éventuelles du document.

In fine, ces documents décrivant les méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels, constitueront un recueil des méthodes de travail de l'INERIS dans le domaine des risques accidentels.

1.2 OBJECTIFS

L'objet du présent document est de présenter une synthèse de l'état des connaissances sur les risques liés aux phénomènes d'auto-échauffement pouvant affecter les dépôts de matériaux solides combustibles.

L'objectif de ce document est :

- d'analyser les rôles que jouent certains facteurs sur l'auto-échauffement (chimique, biologique), notamment l'effet de masse, la température, la teneur en oxygène de l'atmosphère et de l'humidité des produits,
- de présenter une méthodologie générale d'évaluation des risques d'auto-échauffement liés à la manipulation des produits solides combustibles dans les procédés industriels,
- de proposer des mesures sur la détection et la prévention des risques liés au phénomène d'auto-échauffement.

1.3 DOMAINE D'APPLICATION

Les opérations telles que le broyage, le séchage, le transport pneumatique et le stockage de matières solides combustibles sont pratiquées de manière fréquente dans les industries chimiques, agro-alimentaires, métallurgiques, etc... Ces opérations sont susceptibles de donner lieu à des incendies ou à des explosions

dont les conséquences peuvent parfois s'avérer catastrophiques, comme le montre l'analyse des accidents passés.

Il apparaît dès lors nécessaire de comprendre dans quelles conditions ces phénomènes peuvent survenir afin de prendre les meilleures mesures de prévention et de réduire au maximum la gravité des dommages.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes volontairement limités aux problèmes d'auto-échauffement de matières solides combustibles à l'état de dépôt.

1.4 PLAN RETENU

Après cette brève définition des objectifs et du domaine d'application, nous adopterons la démarche suivante pour ce document :

- chapitre 1 : Objectifs et champ d'application,
- chapitre 2 : Accidentologie,
- chapitre 3 : Description théorique de l'auto-échauffement,
- chapitre 4 : Méthodologie d'approche des dangers liés aux produits solides combustibles,
- chapitre 5 : Mesures de prévention et de protection,
- chapitre 6 : Conclusion,
- chapitre 7 : Bibliographie,
- chapitre 8 : Liste des annexes.

2. ACCIDENTOLOGIE

Il y a quelques temps, l'incendie apparemment spontané d'une grange abritant de la paille ou du foin était perçu comme une manifestation d'origine surnaturelle ; aujourd'hui, l'approche scientifique permet de rationaliser ces phénomènes d'auto-échauffement et d'auto-inflammation.

En effet, il est peu satisfaisant de ne pas connaître avec certitude la cause d'un incendie ou d'une explosion. On émet souvent, lorsque cette cause n'est pas déterminée, l'hypothèse d'une malveillance, d'un court-circuit ou de l'imprudence d'un fumeur. Si des investigations poussées permettent d'affirmer qu'aucune source de chaleur extérieure n'a pu provoquer le sinistre, il y a lieu de considérer que l'incendie ou l'explosion s'est produit spontanément. Ainsi, plusieurs exemples ont montré que des accidents étaient liés au phénomène d'auto-échauffement, généralement lent à se développer, transitant vers des feux couvants, difficiles à détecter et à éteindre.

Ces sinistres peuvent survenir notamment dans les stockages de fourrage, de céréales, de tourteaux, dans les huileries, les fabriques de lait en poudre et dans d'autres industries agricoles et alimentaires.

Afin d'obtenir une liste d'accidents relatifs aux phénomènes d'auto-échauffement de matières combustibles, l'INERIS a consulté le Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (Service de l'Environnement Industriel) qui a effectué une interrogation de sa base de données ARIA. Le résultat de l'interrogation correspond à une liste des 36 accidents recensés (de 1983 à 2001) qui concerne principalement des produits combustibles agro-alimentaires, métalliques, phytosanitaires, des poussières et sciures de bois. Cette liste est reportée en annexe 2. Les accidents recensés dans la base de données ARIA se produisent généralement dans deux types de configuration :

- Produit solide combustible chaud dans une ambiance froide (transport, trémie, dépoussiéreurs, silo, stockage en tas, en sacs...),
- Produit solide combustible froid dans une ambiance chaude (séchoir, étuve, tour d'atomisation,...).

La conséquence principale d'un auto-échauffement concerne le plus souvent un incendie avec, parfois, une transition vers une explosion due à la mise en suspension de la matière (dépoussiérage, tour d'atomisation, séchoir...) ou à la formation de gaz de pyrolyse inflammables (CO) lors de l'auto-échauffement.

Dans ces cas de figure, des dégâts matériels significatifs peuvent alors être observés.

L'analyse des accidents passés met également en lumière la lenteur du phénomène d'auto-échauffement d'où des difficultés à le détecter de manière précoce et des difficultés d'intervention pour éteindre des foyers s'étant déclarés à cœur des stockages.

Afin d'analyser les circonstances d'apparition des phénomènes d'auto-échauffement, les statistiques d'accidents de l'organisme BIA (Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitssicherheit) ont été consultées.

Le Tableau 1 présente la part de la source d'inflammation associée au phénomène d'auto-échauffement (feu couvant et inflammation spontanée) dans les groupes de produits suivants :

| Groupe de produits | Part (%) | Variation de la part (%, 1985/1995) |
|---------------------------|-----------------|--|
| Poussières du bois | 27 | +3,5 |
| Papier | 12,5 | / |
| Charbon / Tourbe | 42,9 | +5,4 |
| Agro-alimentaire | 13,2 | -0,4 |
| Matières plastiques | 12,3 | -0,4 |
| Métaux | 5,2 | -1,6 |
| Divers | 11,9 | -1,2 |

Tableau 1 : Part des feux couvants et inflammations spontanées dans les groupes de produits (BIA-Report, Staubexplosionen, 11/97)

Ce tableau montre que certains produits sont plus sujets aux inflammations spontanées et feux couvants que d'autres, selon leur nature et leur réactivité (charbon, poussière de bois).

Le Tableau 2 présente la part de la source d'inflammation associée au phénomène d'auto-échauffement (feu couvant et inflammation spontanée) dans les groupes d'installations suivants :

| Groupe d'installations | Part (%) |
|-------------------------------|-----------------|
| Silos / Trémies | 32,8 |
| Dépoussiéreurs / Séparateurs | 17,2 |
| Moulins / Broyeurs | 3,7 |
| Transporteurs | 13,6 |
| Séchoirs | 44,5 |
| Mélangeurs | / |
| Criblage | 12,6 |

Tableau 2 : Part des feux couvants et inflammations spontanées dans les groupes d'installations (BIA-Report, Staubexplosionen, 11/97)

Ce tableau montre que certains groupes d'installations sont plus sujets aux inflammations spontanées et feux couvants que d'autres, selon la température du procédé (séchoir,...), la durée de stockage (silo / trémie,...).

Nous pouvons retenir de l'analyse de cette base de données que de nombreux paramètres conditionnent l'apparition et l'intensité du phénomène d'auto-échauffement.

L'examen de ces paramètres au nombre desquels figurent les conditions géométriques de stockage, la température ambiante du milieu environnant, la durée de stockage et les caractéristiques thermo-physiques et chimiques du produit fait l'objet du chapitre suivant.

3. DESCRIPTION THEORIQUE DE L'AUTO-ECHAUFFEMENT

Ce chapitre décrit les principaux mécanismes de l'auto-échauffement en mettant en lumière les facteurs prépondérants de ce phénomène. Pour la clarté de l'exposé, un lexique est reporté en Annexe 1.

3.1 INTRODUCTION

D'une manière générale, les produits solides combustibles à risque sont les produits^[2] :

1. qui peuvent exploser et sont considérés comme des explosifs. Ces produits font l'objet d'une réglementation particulière (installations pyrotechniques).
2. qui, chauffés, présentent une décomposition exothermique avec dégagement d'un volume élevé de gaz (éventuellement même en absence d'air). Dans une enceinte fermée, ces produits entraînent une élévation de pression. Ces produits se rencontrent principalement dans l'industrie chimique et pharmaceutique où ils sont sujets aux phénomènes d'emballement exothermique lors des synthèses organiques. Ces produits n'ont pas été examinés dans ce rapport.
3. qui peuvent s'oxyder ou subir une réaction biologique (fermentation), voire se décomposer, lorsqu'ils sont chauffés en présence d'air ou en absence d'air, générant ainsi un risque d'incendie ou d'explosion.

Les produits de la troisième catégorie sont très largement répandus dans la plupart des branches industrielles ; ils font l'objet de ce rapport. Ces produits solides combustibles se présentent sous forme de matières premières (poussière de blé, poussières de luzerne, sucre, etc...), de produits finis ou intermédiaires (pigments, colorants, poussières métalliques, charbon, bois, etc...), ou de déchets de fabrication (farines animales, ordures ménagères, compost etc...).

L'incendie d'un dépôt de produits solides combustibles peut être notamment amorcé par application d'une source extérieure d'inflammation (étincelle, point chaud, flamme nue) ou par auto-échauffement.

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 la dissipation de cette même chaleur. Il s'ensuit une montée en température du produit susceptible, dans certains cas, de déclencher un incendie par le processus d'auto-inflammation.

Ces incendies se caractérisent par le fait qu'ils sont difficiles à éteindre puisqu'il est difficile de les détecter suffisamment tôt, qu'ils se développent au sein du stockage et qu'ils peuvent toucher d'importants volumes de produits.

En réalité, les réactions de combustion initiées par le phénomène d'auto-échauffement peuvent se produire avec ou sans flamme. La combustion sans flamme (incandescence, feu couvant) peut alors éventuellement dégénérer en combustion avec flamme en fonction de la nature du produit et des conditions locales de ventilation et de diffusion d'air.

Lorsque des gaz inflammables sont générés (pyrolyse, fermentation ou oxydation partielle), le risque d'explosion de gaz est à considérer (dégagement de CO). Les produits solides combustibles en feu (feu couvant ou avec présence de flammes) peuvent également provoquer une explosion de poussières lorsqu'ils se trouvent en suspension.

Une matière organique solide telle qu'une céréale, du lait en poudre, du sucre, de la paille, du foin, peut être stockée, manutentionnée ou traitée dans un environnement et dans des conditions physico-chimiques très variables de telle sorte que son auto-échauffement éventuel dépend de paramètres tels que :

- la composition chimique,
- l'humidité,
- la présence d'impuretés ou de substances pouvant jouer un rôle catalytique,
- la masse de combustible,
- son état de division,
- la teneur en oxygène,
- la température,
- le temps de stockage.

En fait, tous les solides combustibles et oxydables peuvent s'échauffer spontanément dans certaines conditions de stockage. Les matières combustibles réagissent avec l'oxygène de l'air dès la température ordinaire avec une vitesse d'oxydation d'autant plus grande que ces matières ont une granulométrie plus fine et donc une surface spécifique plus élevée.

En simplifiant, 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 selon une réaction telle que :



Le mécanisme d'auto-échauffement peut s'expliquer qualitativement de la manière suivante : 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. Cette augmentation de la température augmente la vitesse d'oxydation selon la loi d'Arrhenius et, par conséquent, le dégagement de chaleur est accru en raison du gradient de température plus important. On obtient alors soit un état stationnaire où toute la chaleur est évacuée vers l'extérieur, soit un emballement de l'auto-échauffement de la substance combustible et à sa combustion vive dans la mesure où les réactions d'oxydation ne sont pas freinées par défaut d'oxygène.

La vitesse d'oxydation va dépendre de :

- l'oxyréactivité de la substance (nature, humidité, etc...),
- la surface accessible à l'oxygène,

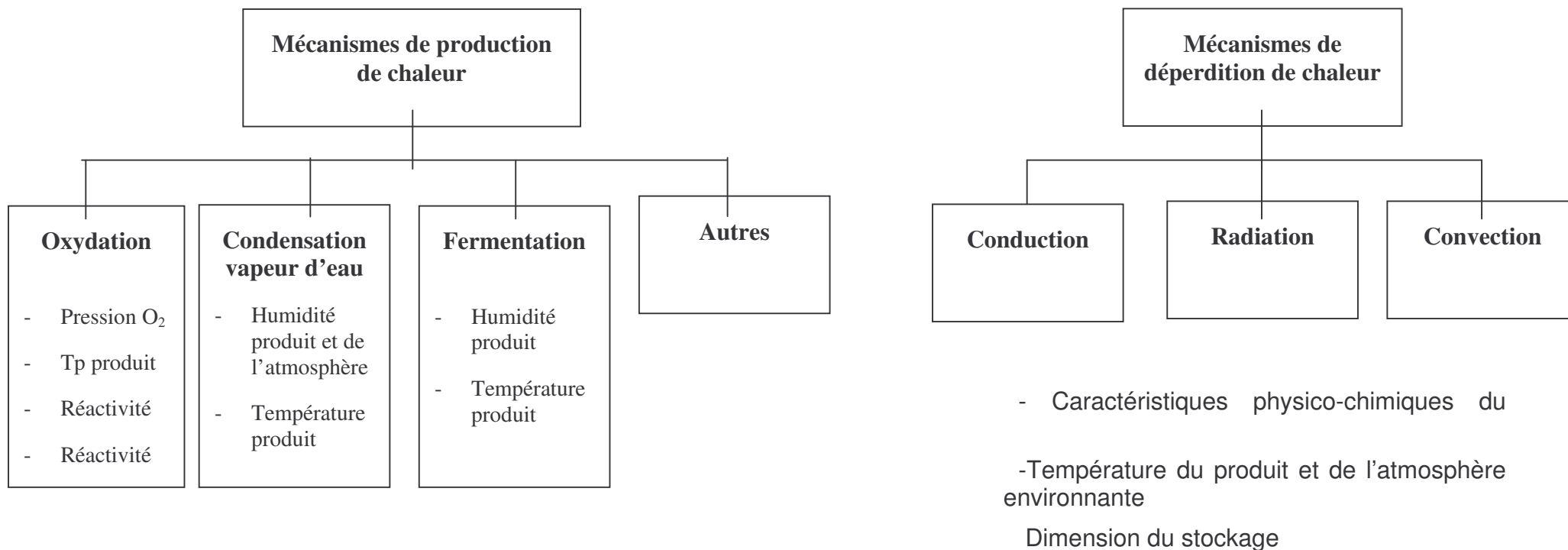
- la température et de la pression partielle d'oxygène.

A température ambiante, une faible quantité de matériau solide combustible en présence de l'oxygène de l'air ne conduit généralement pas à des réactions de combustion significatives. A cette température, en effet, les vitesses réactionnelles sont si faibles qu'elles sont pratiquement nulles : le mélange est alors considéré dans un état stationnaire.

A partir d'une certaine température du mélange, soit en augmentant de façon homogène la température dans tout le volume, soit en élevant la température ambiante, des réactions d'oxydation lentes démarrent ; ces réactions étant exothermiques, elles produisent des calories qui vont faire croître la température du mélange à condition cependant que les calories ne soient pas dissipées par les parois vers l'extérieur. Il s'agit en fait d'une oxydation lente qui s'accélère lorsque les températures sont de plus en plus élevées : on atteint un stade où les réactions d'oxydation s'emballent pour atteindre, le cas échéant, l'auto-inflammation du produit.

Concernant l'évaluation de la sécurité d'un stockage d'un produit solide combustible, la détermination de la température susceptible de provoquer l'emballement des réactions d'oxydation, les dimensions et formes du stockage, et la réactivité propre du produit sont alors des facteurs prépondérants.

Le Figure 1 présente les paramètres et les caractéristiques de dimension et de température critique impliqués dans le phénomène d'auto-échauffement.



Production de chaleur > Dissipation de chaleur
 +
 Temps d'induction sous condition adiabatique dépassé

ETAT CRITIQUE D'AUTO-ECHAUFFEMENT

Figure 1 : Paramètres influents sur le phénomène d'auto-échauffement

En résumé, le phénomène d'auto-échauffement repose sur les deux paramètres principaux :

- la température du produit et la température ambiante (aspects liés aux sources de chaleur favorisant l'élévation de la température du produit tels que la température ambiante, la fermentation et la condensation de vapeur d'eau),
- la dimension du stockage (aspects liés aux échanges thermiques et massifs).

Nous allons dans la suite de ce rapport, décrire en premier lieu les aspects théoriques du phénomène d'auto-échauffement puis étudier l'influence des deux paramètres ci-dessus sur le phénomène d'auto-échauffement.

3.2 MODELES THEORIQUES

De façon générale, un combustible, un comburant et une énergie d'activation sont nécessaires pour qu'une combustion se produise ; néanmoins, certaines combustions dites « auto-échauffement » ne semblent pas avoir besoin de ce troisième élément.

A la fin du 19^{ème} Siècle, VAN'T HOFF a observé que l'action spontanée du processus d'auto-échauffement peut provenir de l'échauffement du produit par une réaction exothermique, en raison de l'augmentation très rapide de la vitesse des réactions chimiques lorsque la température s'élève. Le critère pour que se produise l'auto-échauffement est lié à la vitesse de production ou de perte de chaleur nette pour un volume donné du système qui réagit. Si la vitesse de perte de chaleur due à la conduction, la convection et la radiation, est égale à la vitesse de production de chaleur par réaction, une température stable s'établit. Si au contraire, la perte de chaleur est insuffisante, l'auto-échauffement démarre.

Des études, menées dans les années 1920 par SEMENOV^[3], puis développées par la suite dans les années 1950-1960 par FRANCK-KAMENETSKII^[4] puis THOMAS^{[5],[6],[7],[8]}, ont permis d'analyser ce type de combustion dite spontanée ou auto-échauffement.

La théorie de SEMENOV s'appuie sur un modèle simple et considère que la température est uniforme dans tout le volume ; la résistance au transfert de chaleur à l'extérieur du produit s'effectue par convection et rayonnement au niveau de l'interface. Ce modèle fait intervenir les dimensions géométriques (Surface, Volume) du produit. Nous précisons que le modèle de SEMENOV est présenté à titre pédagogique car il permet de distinguer facilement les notions de compétition entre la production et la perte de chaleur. Il n'est cependant valable que pour les systèmes qui se réfèrent aux solides combustibles de taille réduite car ce modèle ne prend pas en compte les gradients thermiques entre l'intérieur et la périphérie du matériau.

La théorie de FRANCK-KAMENETSKII, plus précise que la théorie de SEMENOV, prend en compte la résistance au transfert de chaleur au sein du produit en raison d'une conductivité thermique faible du produit. Le transfert de chaleur à l'intérieur du produit s'effectue par conduction et le transfert de chaleur à l'extérieur du produit s'effectue rapidement. Ce modèle fait intervenir les dimensions géométriques et la conductivité thermique du produit et néglige les résistances de transfert de chaleur à la surface (ce qui est corrigé par la théorie de THOMAS).

La théorie de THOMAS étudie le cas où il faut considérer simultanément la résistance au transfert de chaleur à l'intérieur du produit et à l'extérieur du produit. C'est le modèle le plus complet dans la représentation des conditions réelles du phénomène d'auto-échauffement par rapport aux modèles de SEMENOV et de FRANCK-KAMENETSKII. Le modèle de THOMAS introduit la conductivité thermique du produit, les dimensions géométriques ainsi que les paramètres de convection et de rayonnement au niveau de l'interface.

La Figure 2 présente les courbes de température envisagées dans les théories de SEMENOV et FRANCK-KAMENETSKII.

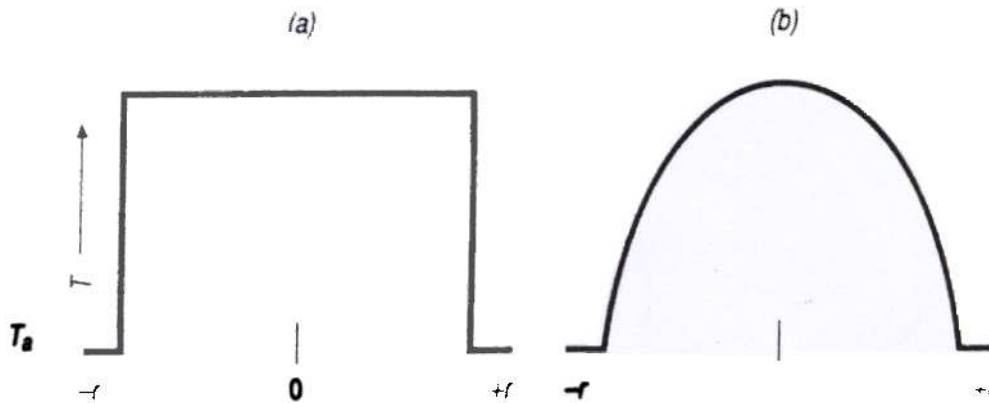


Figure 2 : Courbes de température envisagées dans les théories de SEMENOV et FRANCK-KAMENETSKII

Courbe a : conditions de Semenov : toutes les substances qui réagissent sont à la température T , le transfert de chaleur s'effectue à la surface ($-r / +r$).

Courbe b : conditions de FRANCK-KAMENETSKII : le transfert de chaleur s'effectue par conduction interne, la température du produit T est égale à la température ambiante (T_a) à la surface ($-r / +r$).

3.2.1 MODELE DE SEMENOV

Le modèle de SEMENOV de l'auto-échauffement considère que la production de chaleur (1) suit la loi d'Arrhénius, proportionnelle à la quantité de produit mise en jeu, à la chaleur de réaction et à la pression partielle en oxygène.

3.2.1.1 EQUATION D'ARRHENIUS

L'équation suivante (1) permet de calculer la vitesse de la réaction, en admettant que cette dernière est indépendante de la consommation du solide combustible (l'ordre partiel de la réaction est égal à zéro) :

$$\frac{dQ}{dt}(1) = V.Hr.A.(P\%O_2)^n . e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \quad (1)$$

où :

$dQ/dt (1)$: puissance générée (W)

V : volume de produit mis en œuvre (m³)

Hr : chaleur de réaction (J/mole d'O₂)

A : facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhenius (mole d'O₂/m³/s)

$P\%O_2$: pression partielle d'oxygène dans l'air (sans dimension),

n : ordre partiel de la réaction par rapport à l'oxygène

E : énergie d'activation de la réaction (J/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/mole/K)

T : température (K)

3.2.1.2 EQUATION DE NEWTON

Cependant, l'augmentation de la température est également liée aux **déperditions de chaleur**, obéissant à la loi de Newton (2). Dans une première approximation, il est possible de considérer que :

$$\frac{dQ}{dt}(2) = hS \cdot (T - Ta) \quad (2)$$

où :

dQ/dt (2) : puissance dissipée (W), qui décrit l'évolution de la température dans le temps dans un volume donné, qui est déterminée par le transfert de chaleur dû à la convection à l'extérieur du matériau,

h : coefficient global d'échange du stockage ($W/m^2/^\circ C$)

S : surface d'échange (m^2)

T : température du stockage ($^\circ C$)

Ta : température ambiante ($^\circ C$)

Pour un stockage de masse m , le coefficient de perte de chaleur correspond au terme hS / m et est indépendant de la température initiale.

3.2.1.3 DIMENSION ET TEMPERATURE CRITIQUE

La Figure 3 établit graphiquement les relations d'équilibres ou de déséquilibres thermiques entre les vitesses d'échauffement qui suivent la loi d'Arrhenius et les vitesses de déperdition de chaleur dans un stockage de matériaux solides combustibles et oxydables. Cela permet d'expliquer les notions de dimension, de dimension critique et de température critique, définies ci-après :

- D : la dimension caractéristique du stockage, comme la distance minimale du centre du stockage à un de ses bords. Par exemple, dans un silo à base circulaire, la dimension du silo correspond au rayon ; dans un silo à base carré, la dimension du silo correspond à la demi-arête ;
- D_c : la dimension critique pour un produit et une température initiale donnée, comme la dimension la plus faible pour laquelle les phénomènes d'auto-échauffement conduisent à une inflammation du produit ;
- T_c : température critique d'auto-inflammation pour un produit donné et un volume donné, comme la température la plus basse du produit pour laquelle les phénomènes d'auto-échauffement conduisent à l'emballement de l'oxydation et à un niveau de température incompatible avec l'intégrité physique du produit.

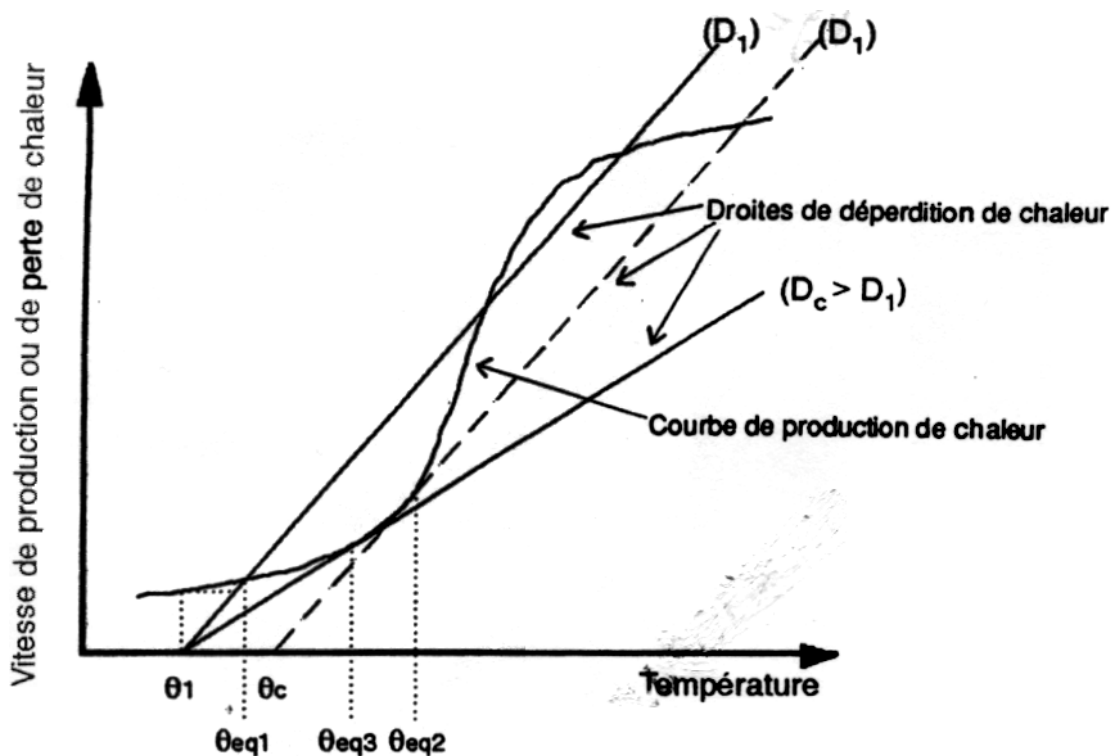


Figure 3: Equilibre thermique dans un stockage de produit solide combustible et oxydable

Le produit est situé dans un stockage de dimension D_1 à une température initiale θ_1 . En raison de la production de chaleur liée à l'auto-échauffement, sa température augmentera jusqu'à la température θ_{eq1} dans le cas où les échanges thermiques avec l'extérieur équilibrent la production de chaleur. Cet équilibre est stable comme on peut le voir sur la figure 3. Dans ce cas, la réaction d'oxydation exothermique ne s'emballera pas.

En revanche, pour ce même stockage, si la température initiale augmente jusqu'à θ_c , le point de rencontre entre la courbe de production chaleur et celle de dissipation correspond à un équilibre instable θ_{eq2} : la température du stockage a toutes les chances de monter assez haut avant d'atteindre un hypothétique deuxième point d'équilibre. Le stockage risque alors fortement de subir un emballement de réaction. La température initiale θ_c est donc appelée **température critique d'auto-inflammation** (T_{ai}) d'un produit donné à un volume donné ; au-delà de cette température, le produit s'auto-enflamme.

Pour une température initiale donnée θ_1 , l'auto-inflammation peut survenir si l'on change la dimension caractéristique du stockage. En effet, dans ce cas, la pente de la droite de dissipation de chaleur diminue et le point d'équilibre stable θ_{eq1} devient θ_{eq3} et instable. On définit ainsi la dimension critique d'un stockage pour un produit donné, à une température donnée. Cette influence du volume s'explique par le fait que la chaleur générée est proportionnelle au volume et que la chaleur dissipée est proportionnelle à la surface. Quand la dimension du stockage augmente, le volume augmente plus vite que la surface et le bilan thermique se déplace donc dans le sens d'un excès de production de chaleur.

Si l'évacuation de la chaleur est renforcée, par exemple en augmentant le coefficient d'échange thermique avec l'extérieur ou le rapport de la surface sur le volume (S/V) de la masse en réaction, le régime stable est conservé et le risque d'auto-échauffement réduit. De plus, lorsque le rapport (S/V) est faible, les températures critiques d'auto-inflammation sont faibles, ce qui accroît le risque.

Si le refroidissement est ralenti par isolation, réduction du débit d'un fluide circulant ou augmentation de taille et réduction corrélative du rapport S/V , la courbe de perte de chaleur peut se situer en dessous de la droite critique D et l'échauffement devient alors irréversible. De plus, lorsque le rapport (S/V) est élevé, les températures critiques d'auto-inflammation sont élevées.

La courbe de production de chaleur peut enfin être modifiée par diminution de la concentration en oxygène dans l'atmosphère en contact avec le produit solide combustible et la température critique d'auto-inflammation T_c se déplace vers les valeurs plus élevées.

Nous rappelons que la théorie de SEMENOV n'est pas utilisée pour traiter les problèmes réels d'auto-échauffement mais est présentée dans ce document en tant qu'outil pédagogique.

3.2.2 MODELE DE FRANCK-KAMENETSKII

3.2.2.1 THEORIE DE FRANCK-KAMENETSKII

Le potentiel d'auto-échauffement d'un stockage dépend de l'équilibre entre la production de chaleur dans le stockage et le taux de déperdition de chaleur au milieu environnant.

Après les premières formulations mathématiques du phénomène d'auto-échauffement établies par SEMENOV, FRANCK-KAMENETSKII a développé une approche plus précise qui permet de déterminer la température d'auto-inflammation d'un milieu réactionnel en fonction de la taille de ce milieu.

La théorie repose sur un bilan thermique dont l'évacuation de la chaleur s'effectue par conduction. Pour un volume de produit combustible avec une température de surface T_a , l'équation de base est de la forme :

$$C_p \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dt} = q(T) + \lambda \cdot \left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j}{x} \cdot \frac{dT}{dx} \right) \quad (3)$$

où

T : température du stockage (K),

λ : conductibilité thermique du produit (W/m/K),

x : coordonnée (m),

$j = 0, 1, 2$ respectivement pour une plaque, un cylindre ou une sphère

ρ : masse volumique du produit (kg/m^3),

C_p : chaleur massique du produit (kJ/kg/K),

t : temps (s),

$q(T)$: vitesse de génération de chaleur (W/m^3).

$$q(T) = Q \cdot \rho \cdot A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4)$$

où

Q : chaleur de réaction (kJ/kg),

ρ : masse volumique du produit (kg/m³),

A : facteur préexponentiel du terme d'Arrhenius (s⁻¹),

E : Energie d'activation (J/mol),

R : Constante des gaz parfaits (J/mol/K).

En se situant dans les conditions de l'état stationnaire, le terme dT/dt est nul (pas d'explosion thermique). Cet état correspond à une situation stable du milieu.

L'équation (3) s'écrit alors :

$$\left(\frac{d^2T}{dx^2} + \frac{j}{x} \cdot \frac{dT}{dx} \right) = - \frac{Q \cdot \rho \cdot A \cdot e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)}}{\lambda} \quad (5)$$

ou

$$\left(\frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{j}{z} \cdot \frac{d\theta}{dz} \right) = -\delta \cdot e^{\left(\frac{\theta}{(1+\varepsilon\theta)}\right)} \quad (6)$$

avec

$$\theta = \frac{E}{RTa^2}(T - Ta),$$

$$z = x/r,$$

j = 0, 1, 2 respectivement pour une plaque, un cylindre ou une sphère

$$\varepsilon = RT/E,$$

r : demi-épaisseur d'une couche de dépôt, ou le rayon d'un volume cylindrique ou d'un volume sphérique de stockage.

Dans l'hypothèse où $\varepsilon \ll 1$ et θ est toujours faible, on peut écrire :

$$\left(\frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{j}{z} \cdot \frac{d\theta}{dz} \right) = -\delta \cdot e^\theta$$

L'équation (5) devient alors :

$$\delta = \frac{E \cdot r^2 \cdot Q \cdot \rho \cdot A}{\lambda \cdot RTa^2} e^{-E/RT} \quad (7)$$

Il s'agit de l'approximation de FRANCK-KAMENETSKII et le terme δ est appelé **paramètre de FRANCK-KAMENETSKII**.

Toutes les valeurs numériques de δ qui conduisent à une solution de l'équation différentielle caractérisent un état stationnaire. Au contraire, les valeurs de δ pour lesquelles l'équation différentielle n'admet pas de solution, caractérisent l'auto-échauffement (état instable).

Réf. : INERIS – DRA – 46055 – autoechauffement.doc

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale.

Le modèle théorique appliqué aux matières solides combustibles (FRANCK-KAMENETSKII) souligne l'importance de la vitesse de dégagement de chaleur désignée par le symbole δ . Ce paramètre est fixé en rapport avec les propriétés physico-chimiques du produit, de la taille du stockage et de la température initiale du produit.

La valeur maximale de δ qui permet de résoudre l'équation différentielle critique est appelée δ_c (paramètre critique de KAMENETSKII) et varie selon la géométrie du matériau.

Le tableau suivant donne plusieurs valeurs du paramètre critique de KAMENETSKII pour des stockages de produits à température ambiante avec différentes formes géométriques.

| Géométrie | δ_c |
|---|---------------------------------------|
| Dépôt d'épaisseur $2r$ | 0,878 |
| Parallélépipède (côté $2r, 2L, 2m$ avec $r < L, m$) | $0,873 \cdot (1 + r^2/L^2 + r^2/m^2)$ |
| Cube (côté $2r$) | 2,6 |
| Cylindre de rayon r et de longueur L | $2 + 0,841 \cdot (r^2/L^2)$ |
| Sphère de rayon r | 3,32 |

Tableau 3 : Valeurs de δ_c en fonction de la géométrie du matériau

En considérant l'équation (7), r doit être inférieur à une dimension critique afin d'éviter l'emballement thermique. La relation est la suivante :

$$r \leq \sqrt{\left(\frac{\delta_c \cdot T^2}{M} \cdot e^{\left(\frac{E}{RT} \right)} \right)} \quad (8)$$

$$\text{avec } M = \frac{E \cdot Q \cdot \rho \cdot A}{\lambda \cdot R}$$

En définitive, le modèle théorique de FRANCK-KAMENETSKII est basé sur un modèle stationnaire et suit les hypothèses suivantes :

- la chaleur est générée par une réaction dont le taux de production de chaleur obéit à la loi d'Arrhenius (l'ordre de réaction par rapport aux réactifs est égal à zéro),
- l'énergie d'activation est suffisamment élevée pour que $RT/E < 1$, T étant la température initiale du produit (le plus souvent la température ambiante (T_a)),
- le transfert de chaleur de la surface au milieu environnant par convection et radiation est élevé de telle sorte que la température de surface du produit est à la température ambiante,
- les échanges de chaleur à l'intérieur du produit s'effectuent par conduction.

Toutefois, ces hypothèses ne permettent pas d'appliquer ce modèle dans la pratique et des corrections sont nécessaires pour caractériser δ_c notamment dans le cas où les conditions de stockage ne correspondent pas aux hypothèses ci-dessus. C'est ainsi qu'une extrapolation du modèle de FRANCK-KAMENETSKII est nécessaire pour prendre en compte de telles situations.

3.2.2.2 EXTRAPOLATION DU MODELE DE FRANCK-KAMENETSKII ^[9]

Des considérations fondées sur la théorie de FRANCK-KAMENETSKII et relatives à la production et à la dissipation de chaleur au sein d'un corps amènent à l'équation suivante. Celle-ci permet de déterminer les paramètres critiques séparant le domaine de sécurité du domaine de danger :

$$\ln\left(\delta_c \cdot \frac{T_c^2}{rc^2}\right) = \ln M - \frac{N}{T_c} \quad (9)$$

où :

\ln représente le logarithme népérien,

T_c la température ambiante critique (K) correspondant à la dimension R_c ,

rc la dimension critique (m) caractéristique du matériau (rayon d'un cylindre ou d'une sphère, demi-arête d'un cube...) correspondant à la température critique T_c ,

δ_c paramètre critique de KAMENETSKII variant selon la géométrie du matériau.

$$N = E/R \text{ et } M = \left(\frac{E \cdot Q \cdot \rho \cdot A}{\lambda \cdot R} \right)$$

où :

E est l'énergie d'activation (J/mole),

R la constante des gaz parfaits (J/mole/K),

A le facteur préexponentiel (s^{-1}),

P la densité volumique du produit (kg/m^3),

λ la conductivité thermique du produit (W/m/K),

Q la chaleur de réaction (J/kg).

Si la température ambiante critique (T_c) est connue pour plusieurs dimensions critiques (rc), une droite peut être tracée sur un graphe où l'abscisse représente le rapport $1/T_c$ et l'ordonnée la valeur $\ln(T_c^2/rc^2)$. L'expression précédente permet de donner la relation entre la température critique et la taille du stockage pour un produit donné.

M et N des constantes propres au matériau qui doivent être déterminées par régression linéaire (méthode des moindres carrés) à partir de points expérimentaux.

Cette relation linéaire peut servir à l'extrapolation aux dimensions industrielles (r grand).

L'auto-échauffement se poursuit jusqu'à l'auto-inflammation si $T > T_c$ alors qu'aucun risque n'est à redouter dans les conditions contraires. Les constantes M et N se déduisent d'une série d'essais de laboratoire (voir chapitre 4) permettant d'atteindre empiriquement, pour une configuration géométrique particulière, les valeurs correspondantes de T_c et r_c .

3.2.3 MODELE DE THOMAS

Une des hypothèses de la théorie de FRANCK-KAMENETSKII fixe la température de surface du produit à l'ambiante, ce qui implique un fort coefficient global d'échange du stockage (h). Si la valeur h n'est pas suffisamment élevée, la température de surface sera supérieure à la température ambiante. Il est donc important de corriger δ_c pour tenir compte des résistances thermiques internes (conduction) et externes (radiation et convection) en intégrant le nombre de BIOT.

La théorie de Thomas traite ce cas en gardant la même forme de l'équation mais en apportant une correction à δ_c , par un coefficient appelé nombre de BIOT (α), représenté par la formule suivante :

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

où

λ représente la conductivité thermique du produit (W/m/K),

r représente la dimension critique (m),

h représente le coefficient global d'échange du stockage (W/m²/K).

Le nombre de BIOT représente le rapport entre le transfert de chaleur externe et le transfert de chaleur interne. Il dépend de la dimension du volume de stockage.

Si la conductivité thermique du produit est très élevée en comparaison avec le coefficient global d'échange du stockage, alors le nombre de BIOT tend vers zéro : le produit est effectivement à une température interne uniforme, différente de la température ambiante. Nous sommes dans les conditions de SEMENOV, et comme cette limite est approchée, la vitesse d'échauffement critique est donnée pour différentes géométries :

$$\delta_c = \frac{\alpha.S.r}{e.V}$$

Cette formule est appropriée pour les faibles valeurs de α .

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 suivante :

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

où β est une constante géométrique égale à 2,6 pour un cube et à 2,7 pour un cylindre long,

T_0 est la température à l'intérieur du matériau,

T_s est la température de surface,

T_a est la température ambiante.

Par contre, si la conductivité thermique du produit est faible, le coefficient global d'échange du stockage fort, ou une dimension critique grande, alors α tend vers l'infini et aucune correction n'est nécessaire.

Dans le cas de dispositifs symétriques, dans lesquels il n'est nécessaire de déterminer la température qu'entre l'axe de symétrie et la paroi extérieure de l'enceinte, le transport de chaleur, pris comme condition aux limites, est égal à zéro. Sur les surfaces extérieures du produit, le transport de chaleur est assuré par convection libre. Ainsi, le produit a une faible conductivité thermique et la déperdition de chaleur dans le milieu environnant est favorisée (ce qui correspond aux hypothèses de la théorie de FRANCK-KAMENETSKII).

THOMAS a développé une méthode approximative sur le risque d'auto-échauffement de produits chauds stockés dans une ambiance froide. Cette situation peut se produire notamment dans le cas de produits chauds pouvant être stockés dans des fûts, silos, etc...

Dans le cas d'un produit chauffé asymétriquement (matériau placé sur une surface chaude), THOMAS et BOWES ont montré que δ_c était fonction d'un paramètre θ_0 :

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_s^2}(T_a - T_s)$$

T_a : Température ambiante (K),

T_s : Température de stockage (K).

Il est également important d'avoir une estimation du temps nécessaire pour atteindre le stade critique où l'auto-inflammation démarre.

BODDINGTON et al.^[9] ont déterminé une expression permettant d'estimer le temps d'induction (t_i) relatif aux systèmes au-delà du régime subcritique :

$$t_i = K.tad.\left(\frac{\delta}{\delta_c} - 1\right)^{-1/2}$$

où

tad est le temps d'induction adiabatique (donc sans échange avec le milieu extérieur) donnée par :

$$tad = \frac{RT^2Cp}{EHrA} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_r}\right)$$

K est une constante dépendante de la géométrie du système et proportionnel au nombre de BIOT.

Le Tableau 4 présente différentes valeurs de K en fonction du nombre de BIOT.

| | α tend vers l'infini | | | α tend vers zéro |
|-----|-----------------------------|-----------------|--------|-------------------------|
| | dépôt | Cylindre infini | sphère | Toute géométrie |
| K | 1,534 | 1,429 | 1,316 | 1,634 |

Tableau 4 : Différentes valeurs de K en fonction du nombre de BIOT

Dans le calcul de tad , le produit QA peut être déduit du terme M , en connaissant la densité volumique et la conductivité thermique du produit, T_r étant la température critique d'auto-inflammation.

Il faut enfin tenir compte du fait que la vitesse de propagation en profondeur des feux latents est très lente. Le Tableau 5 indique quelques ordres de grandeur de temps d'inflammation pour une configuration donnée.

| Configuration | Ordre de grandeur du temps d'inflammation |
|---|---|
| Couches de quelques cm d'épaisseur accumulée sur une surface chaude | Quelques heures |
| Récipients de chiffons trempés dans de l'huile végétale | Plusieurs heures |
| Sacs, poches de matières chaudes dans des milieux plus froids | Quelques jours |
| Palette chargée de sacs, de poches d'aliments entassés ensemble | Des jours ou des semaines |
| Silo d'alimentation à température ambiante | Des semaines |

Tableau 5 : Quelques ordres de grandeur de temps d'inflammation pour une configuration donnée

3.3 PARAMETRES INFLUENTS SUR L'AUTO-ECHAUFFEMENT

Nous avons vu précédemment que le phénomène d'auto-échauffement repose sur les deux paramètres principaux :

- la température du produit et de l'environnement (aspects liés aux sources de chaleur favorisant l'élévation de la température du produit tels que la température ambiante, la fermentation et la condensation de vapeur d'eau),
- la dimension du stockage (aspects liés aux échanges thermiques et massifs).

L'influence de ces deux familles sur le phénomène d'auto-échauffement est présentée dans ce sous-chapitre.

3.3.1 ASPECTS LIES AUX SOURCES DE CHALEUR

Dans le processus d'élévation de la température d'un stockage de matières solides combustibles, facilitant ainsi le processus d'oxydation chimique [2],[10], [11], [12], diverses sources de chaleur peuvent intervenir et favoriser l'auto-échauffement. Ainsi, l'action des phénomènes suivants doit être signalée :

- l'oxydation de composés plus ou moins oxydables sur supports imprégnés (huile et produit solide combustible),
- la fermentation bactérienne aérobie favorisée par l'humidité,
- la fixation de vapeurs dont la chaleur d'absorption ou de condensation est élevée comme la fixation de vapeur d'eau (2,5 kJ/mole) par une substance hygroscopique ou l'adsorption de vapeurs de certains solvants sur charbon actif.

Pour certains produits solides combustibles, des températures situées autour de 70°C permettent des échauffements avec des dimensions critiques d'auto-inflammation comparables à celles de certains silos.

Si des températures de stockage de 70°C ne semblent pas courantes, elles peuvent pourtant être atteintes pour des composés plus ou moins oxydables, suite aux phénomènes cités ci-dessus, intervenant seuls ou combinés.

3.3.1.1 PRESENCE DE COMPOSES PLUS OU MOINS OXYDABLES

3.3.1.1.1 INTRODUCTION

Les points d'éclair des corps gras sont généralement compris entre 260°C et 330°C, ceux des corps bruts sont en général inférieurs de 20 à 80 °C et ceux des acides gras industriels, plus facilement inflammables, restent de l'ordre de 200°C.

Nous allons présenter ci-après un cas de figure pour introduire l'influence des composés oxydables sur le phénomène d'auto-échauffement^[13].

Il peut a priori paraître surprenant que des produits organiques (graines oléagineuses, tourteaux gras, lait en poudre, tissus imprégnés de corps gras) puissent donner lieu à des phénomènes d'auto-échauffement. Ce type d'accident était cependant bien connu, il y a une cinquantaine d'années, quand l'ensimage des fibres textiles se faisait traditionnellement avec de l'oléine (triestre oléique de la glycérine, liquide qui entre dans la composition des huiles végétales).

L'auto-inflammation des fibres ensimées était alors assez fréquente pour que les compagnies d'assurance aient pris l'initiative d'imposer à leurs assurés des spécifications techniques relatives à la résistance à l'auto-échauffement de l'oléine dans ces conditions d'emploi. Cette résistance était mesurée par un test normalisé (l'essai MACKEY, NFT 60215) qui résume parfaitement l'origine et le mécanisme des phénomènes d'auto-échauffement des produits gras.

Dans cet essai, un poids connu d'oléine (ou d'ensimage), dispersé dans un poids connu de coton hydrophile, est introduit dans une enceinte de faible volume maintenue à 98 – 100°C par un bain thermostatique.

Une légère ventilation naturelle de l'enceinte thermostatique est assurée par deux conduites d'aération. L'essai consiste à suivre l'évolution de la température du coton imprégné d'oléine en fonction de son temps de séjour dans l'enceinte thermostatée.

Cet essai montre que l'auto-inflammation des corps gras est due à leur oxydation chimique dans des conditions particulières :

1. Cette oxydation doit être rapide. Il faut donc que la surface de contact corps gras – air soit aussi grande que possible, c'est-à-dire que le corps gras soit dispersé sur un support perméable à l'air. Il faut, en outre, que la température soit supérieure à la température ambiante, l'oxydation étant d'autant plus rapide que la température est plus élevée ;
2. Cette oxydation doit avoir lieu dans des conditions telles que les calories produites par l'oxydation s'éliminent difficilement, c'est-à-dire que les corps gras susceptibles de s'oxyder doivent, par exemple, se trouver dans un volume limité (silo,...) ou dans des conditions peu favorables à l'évacuation des calories (entassement de balles de fibres ensimées,...).

3.3.1.1.2 OXYDATION DES CORPS GRAS

L'oxydation des corps gras est un ensemble de réactions extrêmement complexes qui dépendent des conditions d'oxydation, de la composition chimique du corps gras et de la présence ou de l'absence dans celui-ci de catalyseurs ou d'inhibiteurs d'oxydation.

Toutes choses égales part ailleurs, la vitesse d'oxydation d'un corps gras est d'autant plus grande :

1. que le rapport interface air-corps gras / volume corps gras est plus grand,
2. que la température du corps gras est plus élevée.

Par ailleurs, les acides gras (ou leurs monoesters) sont plus rapidement oxydables que les triglycérides dont ils proviennent.

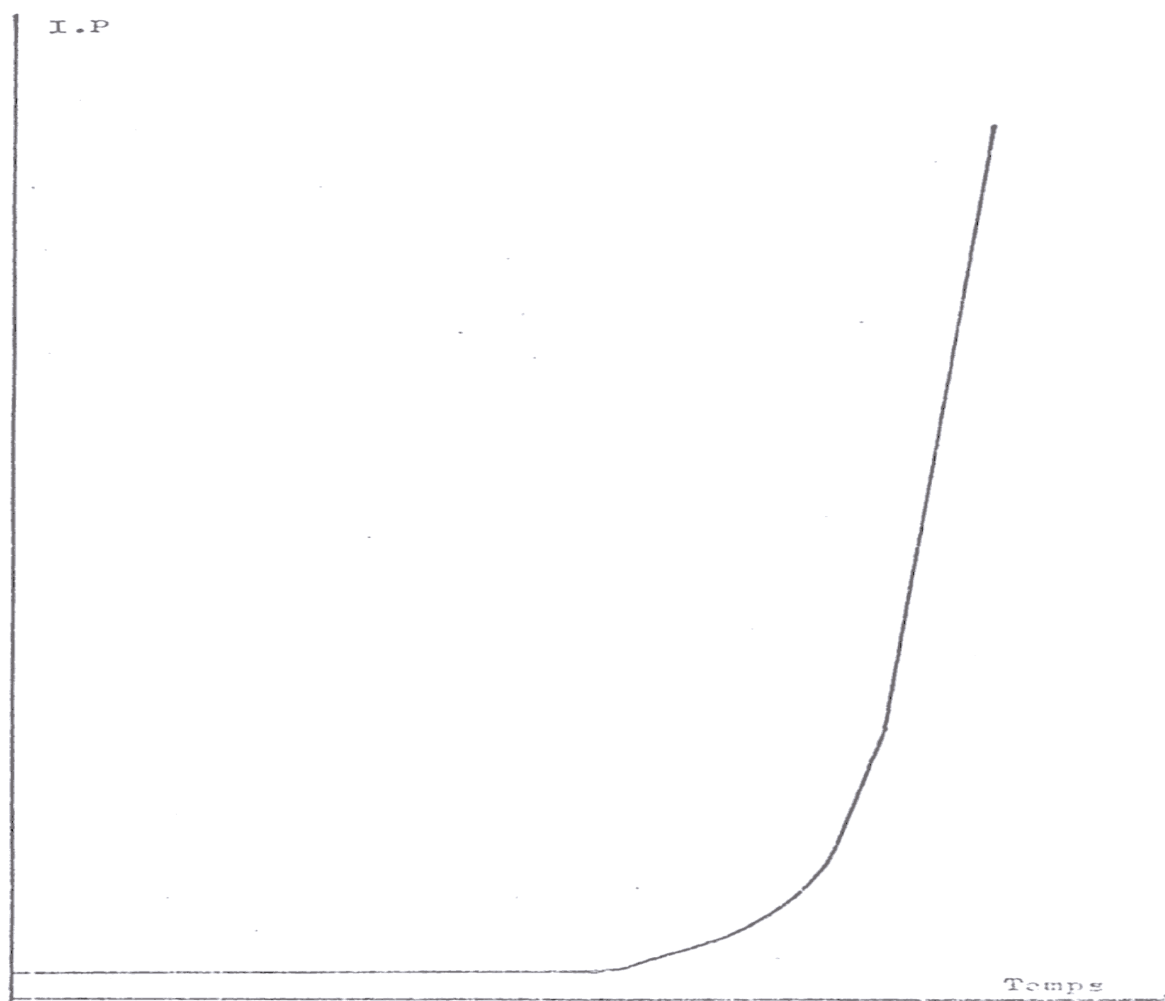
Les réactions mises en jeu, lors de l'oxydation des corps gras, ne seront pas les mêmes suivant la température à laquelle l'oxydation se produit.

Il est cependant possible de donner un certain nombre de règles générales sur le mécanisme de l'oxydation des corps gras : l'oxydation d'un glycéride ou d'un acide gras débute toujours par la formation d'un peroxyde par fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'acide gras insaturé. Cette réaction est une réaction autocatalytique, ce qui explique le nom impropre « d'auto-oxydation » souvent donné à l'oxydation spontanée à l'air des corps gras.

Après une période de stabilité (période d'induction), la réaction de peroxydation commence lentement puis s'accélère de façon exponentielle (loi de type Arrhenius).

La courbe représentative de la peroxydation d'un corps gras à 60°C en fonction du temps est donnée à titre d'illustration dans la Figure 4 suivante.

Figure 4 : Oxydation des corps gras à 60 °C
(Evolution d'analyse des peroxydes en fonction du temps)



Suivant la température à laquelle a lieu la réaction, le mécanisme de la formation est différent :

En dessous de 60°C, la réaction prédominante est la formation d'un hydroperoxyde en α de la double liaison :



La réaction s'accompagne d'une migration de la double liaison d'un carbone et de son isomérisation trans.

Au-dessus de 60°C, la réaction prédominante peut être la fixation de la molécule d'oxygène sur la double liaison conduisant à la disparition de cette dernière et à la formation d'un peroxyde cyclique ou épiperoxyde.



Les peroxydes gras, comme tous les peroxydes, sont des produits instables et se décomposent facilement. Quelle que soit la température à laquelle l'oxydation a lieu, les peroxydes, une fois formés, se décomposent partiellement pour donner des « produits secondaires d'oxydation ». Cette décomposition est d'autant plus importante que la température d'oxydation est plus élevée.

Au-dessus de 130°C, les peroxydes sont pratiquement totalement transformés en produits secondaires d'oxydation (par effet de décomposition exothermique).

3.3.1.1.3 CLASSEMENT DES PEROXYDES

Les peroxydes peuvent être groupés en trois catégories :

1. Les produits de scission des chaînes grasses dont les molécules possèdent un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui des molécules de l'acide gras de départ : il s'agit, en général, d'aldéhydes, de cétones ou d'acides. Ils peuvent être constitués par des molécules très courtes (quatre à six atomes de carbone) et leur formation en quantités importantes conduit à l'accumulation de produits à forte tension de vapeur qui ne peuvent que favoriser les phénomènes d'auto-inflammation.
2. Les produits de décomposition des peroxydes à nombre de carbone égal à celui de l'acide gras de départ. La structure de ces produits est extrêmement variée et dépend des conditions de la décomposition.

Les ions H^+ favorisent la formation de systèmes polyéniques conjugués ayant une double liaison de plus que l'acide gras de départ.

Ces acides polyéniques conjugués sont particulièrement oxydables et polymérisables. Leur formation, lorsqu'elle a lieu, favorise l'élévation de température et donc les risques d'auto-inflammation.

Les métaux conduisent, dès la température ambiante à une décomposition très importante des peroxydes avec apparition de molécules oxygénées très variées. A 50°C, la décomposition peut devenir très rapide surtout en présence de vanadium.

La température entraîne, elle aussi, la décomposition des peroxydes en produits secondaires d'oxydation (en particulier des dérivés cétoniques conjugués absorbant dans l'UV, voir Figure 7).

-
3. Les produits de polymérisation conduisant à la formation d'acides dimères, trimères ou tétramères, la liaison entre molécules pouvant être une liaison carbone-carbone, ou un pont d'oxygène.

Rappelons que la vitesse d'oxydation, et en particulier de peroxydation, dépend du nombre de doubles liaisons de la molécule d'acide gras. En première approximation, on peut dire que la vitesse d'oxydation de l'acide oléique est dix fois plus faible que celle de l'acide linoléique, qui est elle-même dix fois inférieure à celle de l'acide linoléique.

Les corps gras, à haut indice d'iode (donc très insaturés) et les corps gras riches en acide linoléique (huile de lin, huile de soja, huile de colza, tournesol) représenteront donc, vis-à-vis du phénomène d'auto-échauffement, un risque généralement plus élevé que les corps gras à bas indice d'iode (peu insaturés telle l'huile de maïs,...).

3.3.1.1.4 CATALYSEURS D'OXYDATION

Les catalyseurs d'oxydation les plus importants sont les métaux en solution dans l'huile sous forme de savons ou de chélates.

En général, ces métaux sont introduits dans les huiles et les graisses de façon involontaire, par exemple par le matériel industriel mis en œuvre lors de leur production. Leur action est sensible à des doses très faibles puisque 1 à 2 ppm de cuivre suffisent, dans le classique test de SWIFT de mesure de la résistance à l'oxydation, à diviser par 7 ou 10 la durée de stabilisation à l'oxydation du produit.

Ils peuvent aussi être ajoutés volontairement pour favoriser l'oxydation et la polymérisation des huiles, même à froid : c'est le cas des siccatifs employés dans les peintures à huiles (savons ou naphthénates de cobalt, de manganèse ou de plomb). C'est grâce à ces additifs qu'un film d'huile de lin siccativée peut, par oxydation et polymérisation, devenir solide en moins de 72 heures.

Il ne faut pas confondre les deux actions apparemment contradictoires des métaux dans l'oxydation des corps gras. Les métaux peroxydants favorisent la formation de peroxydes et accélèrent, de ce fait, l'oxydation, mais simultanément, ils accélèrent très fortement la décomposition de ceux-ci en produits secondaires d'oxydation. Au total, ils accélèrent l'ensemble des réactions d'oxydation et jouent donc un rôle très défavorable dans l'apparition des phénomènes d'auto-échauffement.

3.3.1.1.5 INHIBITEURS D'OXYDATION

Il existe également des inhibiteurs d'oxydation, appelés couramment « antioxygènes ». Sans empêcher l'oxydation des corps gras, ils la ralentissent considérablement.

On distingue, en général :

- Les anti-oxygènes naturels, qui sont essentiellement les tocophérols (plus particulièrement le α tocophérol) qui protègent les huiles végétales ;
- Les anti-oxygènes de synthèse qui, à la dose de 0,2 %, protègent les corps gras organiques, exempts de tocophérols contre le rancissement.

Les acides gras industriels peuvent être protégés de façon efficace vis-à-vis de l'oxydation (même à la température de 100°C) en utilisant des anti-oxygènes non alimentaires comme le β naphthol et le naphthylamine. Capables de retarder l'oxydation, ils ne sont cependant pas capables d'assurer une protection illimitée.

3.3.1.2 PROCESSUS DE FERMENTATION

3.3.1.2.1 INFLUENCE DU PROCESSUS DE FERMENTATION SUR L'AUTO-ECHAUFFEMENT

La plupart des produits agro-alimentaires et des végétaux peuvent fermenter^[15] sous certaines conditions (taux important d'humidité, température, moment de la récolte, etc...). Ils sont alors le siège soit de réactions biologiques exothermiques dues à l'intense activité respiratoire des micro-organismes, soit de réactions biologiques de fermentation pouvant libérer des gaz inflammables (H_2 , CH_4).

La génération de chaleur et de CO_2 qui se développe en milieu oxydant (aérobie) est schématisée par l'équation de combustion complète d'un hexose :



On distingue généralement deux types de micro-organismes actifs : les mésophiles qui ont un développement optimal jusqu'à 40 – 50°C et les thermophiles, actifs jusqu'à 70°C. Au-delà de 70-80°C, la population de micro-organismes chute rapidement et les phénomènes exothermiques s'arrêtent. L'échauffement d'origine biologique est relativement rapide (12 à 24 heures). Rappelons qu'en régime d'oxydation chimique, la vitesse de réaction est gouvernée par la loi d'Arrhenius et s'accroît de plus en plus lorsque la température est élevée.

En atmosphère confinée, dès que la teneur en CO dépasse 10 %, le phénomène respiratoire est bloqué et la production de chaleur, du fait de la fermentation aérobie, chute à 23 kCal par molécule gramme d'hexose dégradé. En milieu anaérobie (absence d'oxygène), les phénomènes de fermentation sont générateurs de gaz inflammables (CH_4 , CO) et ne sont à l'origine que de faibles réactions exothermiques. Le risque est alors lié à l'explosibilité de ces gaz mélangés à l'air et non plus à l'auto-inflammabilité des dépôts de poussières.

Le procédé biochimique influence de façon significative le phénomène d'auto-échauffement de nombreux produits. Un de ces procédés est l'utilisation de protéines dont l'hydrolyse est une source d'énergie par les micro-organismes.

La principale perte d'énergie dans la décomposition des protéines n'est pas liée à l'hydrolyse mais plutôt à la décomposition d'acides aminés. La production de chaleur inhérente aux protéines et aux produits hydrolysés est plus importante dans des conditions aérobies que dans des conditions anaérobies.

La décomposition des protéines sous conditions anaérobies peut difficilement conduire à l'auto-échauffement car la production de chaleur est relative aux réactions d'oxydation.

La fermentation d'une substance solide combustible peut démarrer, en présence d'air, dans des stockages divisés et humides. La cinétique de la réaction est lente et il faut plus d'un mois pour que la réaction puisse être mise en évidence. Les températures optimales d'activation des réactions de fermentation se situent autour de 35°C. La fermentation étant exothermique, elle peut conduire, par accumulation de la chaleur produite, à des températures voisinant les 70°C – 80°C.

La fermentation est une source d'échauffement qui peut être relayée à partir de 70°C environ par l'auto-échauffement chimique, dont on a vu qu'il pouvait conduire à l'auto-inflammation.

Dans ce procédé, le produit se transforme tant chimiquement que physiquement par l'action des micro-organismes qui peut augmenter la température du produit jusqu'à environ 60 – 70°C : l'oxydation chimique des produits fermentescibles peut alors se produire et jouer le rôle principal dans la modification de la matière. Lorsque la température atteint 100°C, les micro-organismes sont détruits sous l'action de la température (principe de la pasteurisation). L'oxydation peut ensuite augmenter la température. Si la chaleur ne peut pas être dissipée au milieu environnant, la température de la masse réactionnelle continue à croître et le taux d'oxydation augmente. Eventuellement, le produit atteint sa température d'auto-inflammation, où la combustion commence.

De plus fortes températures accélèrent les réactions chimiques avec l'oxygène adsorbé, ce qui fournit un important dégagement de chaleur. Ainsi, l'adsorption physique est suivie par une oxydation chimique et un phénomène d'auto-échauffement si la chaleur n'est pas dissipée rapidement dans le milieu environnant pour prévenir l'établissement d'une auto-inflammation de la matière.

En général, lorsque l'action bactériologique est impliquée, les conditions essentielles pour activer le phénomène d'auto-échauffement sont une faible vitesse d'oxydation et une bonne isolation thermique du produit.

Certains acides organiques, tels l'acide acétique, l'acide propionique et l'acide ascorbique sont fortement inhibiteurs au développement de champignons et de bactéries. Les sels de calcium et de sodium de l'acide propionique sont normalement utilisés pour prévenir la dégradation bactérienne de grains (blé et maïs humide) pendant 12 mois si le stockage est protégé contre la pluie. En complément de ses caractéristiques antimicrobiennes, l'acide propionique et ses sels arrêtent la respiration cellulaire inter-granulaire, et donc, inhibent tout développement de chaleur dans le tas.

3.3.1.2.2 INFLUENCE DE L'HUMIDITE SUR LE PROCESSUS DE FERMENTATION

Les produits organiques suivants sont notamment sujets aux auto-échauffements causés par l'action bactériologique : le foin, la paille, le trèfle, le malt, les céréales, le tabac, les semences (graines), le fourrage, la viande de poisson, les engrais, les ordures, etc....

L'action oxydante de micro-organismes sur les matières organiques telles que le foin, les sciures de bois fournit souvent la chaleur initiale qui peut éventuellement conduire au stade de l'auto-échauffement.

Le phénomène d'auto-échauffement dans ces matériaux est complexe selon leurs natures spécifiques et également les influences externes auxquels sont sujets les produits tels le degré d'humidité, la granulométrie, les conditions de transport et de stockage.

Le danger réel de l'auto-échauffement se présente souvent lorsque le produit est humide et stocké dans des grandes capacités de stockage.

Des expériences menées par Rothbaum ont montré que l'auto-échauffement est favorisé dans un milieu humide contenant des matières biologiques.

A des valeurs d'humidité relative au-dessous de 95 %, il n'existe pas de dégradation biologique conséquente. Les champignons se développent à partir d'une humidité relative supérieure à 75 %, bien que la plupart des bactéries se développent à partir d'humidité relative au-delà de 95 %.

Lorsque l'humidité relative approche 100 %, une montée rapide de la conductivité thermique due à la vapeur d'eau est observée. Ce phénomène favorise le transfert de chaleur et par conséquent, les réactions biochimiques atteignent une limite maximale de température de 76°C. La conductivité thermique de produit humide et poreux entre 60°C – 100°C est principalement contrôlée par la chaleur latente de condensation de l'eau. Aux humidités relatives proches de 100 %, la conductivité thermique de produit poreux humide montre une rapide élévation de température. Ainsi, une réaction chimique dégageant une faible chaleur favorisera la montée de température pour une humidité relative au-dessous de 100%.

Il semble donc que la limite de température inhérente aux phénomènes biologiques peut être dépassée seulement pour les produits en équilibre avec l'humidité relative de 95 % – 97%.

Dans le phénomène d'auto-échauffement du foin, en équilibre avec une humidité relative de relative de 95 % – 97%, l'action microbienne est responsable de la montée de température jusqu'à environ 70°C. Les réactions chimiques (dépendantes de l'humidité présente) augmentent ainsi la température jusqu'à 170°C, où d'autres réactions d'oxydation du foin sec mènent à la combustion.

Bien que le foin s'auto-échauffe par l'action microbienne, il a été prouvé que l'échauffement d'origine chimique du foin n'est pas nécessairement dépendante de l'activité biologique. Rothbaum a montré que même sans l'action microbienne, l'échauffement d'origine chimique du foin peut continuer pendant de longues périodes et, sous conditions adiabatiques, amènera le foin à sa température d'auto-inflammation.

Cependant, le phénomène d'auto-échauffement du foin a été l'objet de nombreux travaux de recherche, l'auto-inflammation du foin ne s'est jamais produite pour une teneur en humidité inférieure à 30 %. Ainsi, le contrôle de l'humidité de ce produit devrait éliminer le risque d'inflammation.

3.3.1.2.3 EXEMPLES DE CAS DE FERMENTATION

L'auto-échauffement de sucre et de jus de sucre de canne qui a lieu dans des containers ou silos sont causées par l'oxydation, influencée par la fermentation via l'influence sur la montée de la température. Les souches de bactéries Actinomyces et Semiclostridium (bactéries qui ont été identifiées lors des processus de fermentation) ont été décelées dans le sucre décomposé.

Les faibles températures d'oxydation de ces substances (betterave à sucre, charbon) peuvent directement être associées à leurs capacités d'adsorption d'oxygène, avec le phénomène de désorption de produits oxydés.

Le risque de fermentation d'un stockage de bois n'existe que pour un stockage de taille relativement importante, contenant des déchets de bois assez fins, suffisamment humides et à une température telle que des micro-organismes puissent s'y développer ; on considère que la température idéale est 35°C et qu'il faut au moins 25 % d'humidité. La durée du stockage est également un facteur primordial : il est communément admis dans l'industrie du bois, qu'un stockage de durée inférieure à trois semaines est sans danger de ce point de vue.

3.3.1.3 CONDENSATION DE VAPEUR D'EAU

3.3.1.3.1 INFLUENCE DE LA FIXATION D'HUMIDITE

Une autre source de chaleur est due à la propriété de matière solide combustible de fixer l'humidité, conséquence de leur structure poreuse. Le produit, poreux, aura tendance à adsorber de la vapeur d'eau de façon à se trouver en équilibre avec la tension de vapeur ambiante. La condensation de la vapeur d'eau dans les pores s'accompagne de la libération d'une quantité de chaleur due pour la plus grande partie à la chaleur latente de condensation. ($H_{CH_2O} = 582,3 \text{ cal/g}$ à 25°C ; la condensation d'un gramme d'eau à 25°C suffirait à porter ce gramme d'eau de 25°C à 67,3°C s'il pouvait rester à l'état liquide en conservant la même chaleur spécifique).

Placé en contact avec un air saturé d'humidité, un produit solide combustible sec va donc fixer de la vapeur d'eau, s'échauffer rapidement et pouvoir atteindre une température où le relai peut être pris par les réactions d'oxydation. Pour fixer les idées, une reprise de 1 % d'humidité d'un produit solide combustible, dans des conditions adiabatiques, se traduit par une élévation de température égale à $\Delta T_{1\%}$:

$$\Delta T_{1\%} = \frac{582,3}{100 * C_{p\text{produit}}}$$

où $C_{p\text{produit}}$ correspond à la chaleur spécifique du produit ($\text{cal.g}^{-1} . \text{°C}^{-1}$).

Ainsi, par exemple, un charbon de chaleur spécifique de $0,27 \text{ cal.g}^{-1} . \text{°C}^{-1}$ s'échaufferait, dans des conditions adiabatiques, de 21,5°C en fixant 1 %

d'humidité. Or, la reprise d'humidité d'un charbon sec, si elle ne dépasse pas 1% pour certains charbons de rang moyen, peut atteindre 10% pour les flambants.

L'humidification d'une matière solide combustible à partir de vapeur d'eau peut être à l'origine des phénomènes exothermiques. En particulier, il a été constaté que l'évaporation de l'eau du côté exposé au soleil d'un silo, suivie de son adsorption de l'autre côté par le produit stocké, conduit à des augmentations de températures de plusieurs degrés. Dans une moindre mesure, l'adsorption proprement dite de l'eau par la matière est également génératrice de chaleur. Ce dernier phénomène ne peut avoir une importance que si l'on part de produit dont l'humidité est très faible (< 5 %).

Même s'il s'agit d'un phénomène exceptionnel, l'éventualité d'un auto-échauffement par reprise d'humidité doit être gardée présente à l'esprit.

Nous rappelons également que le phénomène d'auto-échauffement est favorisé dans un milieu humide contenant des matières biologiques sous activité respiratoire. La présence d'humidité constitue la cause primaire dans l'activation des fermentations aérobies dans la plupart des produits agricoles

3.3.1.3.2 EXEMPLES DE CAS DE REPRISE D'HUMIDITE

Charbon

L'humidité joue également un rôle important dans le phénomène d'auto-échauffement du charbon. L'effet de l'humidité favorisant l'oxydation et l'auto-échauffement du charbon a été confirmé par de nombreuses recherches, basées sur des essais expérimentaux. Ces recherches ont permis de montrer qu'il se forme des complexes charbon – oxygène lorsque du charbon solide combustible frais est exposé à la température ambiante de l'air. Ces complexes oxygénés sont instables et se décomposent rapidement en eau et oxyde de carbone.

La présence d'eau adsorbée a été prouvée comme étant une condition nécessaire dans la formation de ces complexes, ce qui apparaît comme une étape essentielle dans les schémas d'oxydation du charbon.

Rouleaux de papier

Les rouleaux de papier sont également sujets aux combustions spontanées lors du transport. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs tels que :

- faible teneur en humidité des rouleaux (0 – 3 % d'humidité),
- la taille des rouleaux,
- une forte température initiale.

Ce risque peut être éliminé en augmentant la teneur en humidité à 5 % minimum.

3.3.1.4 SYNTHÈSE

Dans le processus d'élévation de la température d'un stockage de matières solides combustibles, facilitant ainsi le processus d'oxydation chimique, trois sources de chaleur principales pourraient intervenir :

- l'oxydation de composés plus ou moins oxydables sur supports imprégnés (huile et produit solide combustible),
- la fermentation bactérienne aérobie favorisée par l'humidité pouvant activer le processus d'oxydation chimique,
- la fixation de vapeur dont la chaleur d'absorption ou de condensation est élevée comme la fixation de vapeur d'eau (2,5 kJ/mole) par une substance hygroscopique ou l'adsorption de vapeurs de certains solvants sur charbon actif.

Des cas d'exemples ont montré qu'un seul ou plusieurs paramètres pouvaient être associés dans les scénarios d'auto-échauffement de matières solides combustibles. Les paramètres les plus souvent associés sont les suivants :

- présence de corps plus ou moins oxydable en présence d'humidité (graines oléagineuses, tourteaux gras, etc.),
- présence de produits fermentescibles en présence d'humidité (produits agricoles, etc.).

A titre d'illustration, l'Annexe 3 du présent document propose quelques exemples de corps (tourteaux, tissus imprégnés, fibres végétales, bois...) sujets à des phénomènes d'oxydation, dus à l'action seule ou combinée des facteurs cités ci-dessus.

3.3.2 ASPECTS LIÉS AUX ÉCHANGES THERMIQUES ET MASSIQUES

Dans un stockage de matières solides combustibles, l'oxygène de l'air circule dans les espaces intergranulaires par convection et diffusion. Dans le domaine de température considéré, l'oxygène qui n'est pas consommé à la surface des grains, diffuse dans le produit et une fraction plus ou moins importante de la surface interne est concernée par l'oxydation.

La chaleur engendrée par l'oxydation est transférée par conduction vers l'extérieur des grains et par convection dans le courant gazeux qui circule dans les espaces intergranulaires. La chaleur produite à l'intérieur du stockage est ensuite évacuée vers la surface par convection et conduction de grain en grain (selon son potentiel de conduction thermique).

Cette description purement qualitative des transferts de matière et de chaleur montre leur complexité et la difficulté de prévoir le comportement d'une matière stockée à partir des seuls résultats obtenus en laboratoire.

Cependant, pour montrer l'interaction entre l'aptitude réactionnelle d'un produit solide combustible et les conditions de stockage dans la genèse d'un feu, il est possible de faire appel à une présentation relativement simple des phénomènes.

La capacité de certaines formes de matières solides combustibles à s'échauffer et à s'auto-enflammer doit être caractérisée pour définir les conditions dans lesquelles elle se produit.

Ces conditions vont dépendre de facteurs propres à la matière tels la granulométrie, la porosité, mais également de paramètres caractérisant le stockage tels les dimensions et géométrie des dépôts, température ambiante, humidité... Les échanges de chaleur à l'intérieur d'un stockage, entre le stockage et l'extérieur, sont régis par les conditions de stockage. Une relation entre la température initiale de stockage d'un produit solide combustible et la taille du stockage à ne pas dépasser peut être déterminée. De même, il est possible de définir une température critique à ne pas dépasser lorsqu'on connaît les dimensions du stockage ou celles du dépôt. Les relations sont établies à partir d'essais de laboratoire sur des dépôts de petits volumes, puis extrapolées à la situation industrielle à partir de modèles mathématiques (cet aspect est traité dans le chapitre suivant).

3.4 SYNTHÈSE

Le déclenchement d'incendies par auto-inflammation de produits solides combustibles est régi par trois paramètres déterminants pouvant associer ou non :

- Les caractéristiques du produit (réactivité du produit, produit fermentable, produit qui possède des composés plus ou moins oxydables...);
- Les conditions géométriques (taille, forme, rapport S/V) : La température d'auto-inflammation critique n'a de sens que si elle est associée au rapport S/V ;
- Les conditions thermiques aux limites (température et durée de stockage).

Les produits sujets aux phénomènes d'auto-échauffement peuvent toutefois être stockés pendant une période limitée, à des températures supérieures à la température d'auto-inflammation critique déterminée pour le volume correspondant, à savoir sur une durée inférieure à la période d'induction déterminée.

Les équations et les modèles présentés ci-avant constituent des outils précieux afin d'étudier les possibilités d'auto-échauffement de stocks de produits solides combustibles. Associés à une approche expérimentale qui reste le plus souvent indispensable afin de déterminer les données de base, ces calculs permettent de prévoir le comportement d'auto-échauffement de stockages de produits répondant aux conditions géométriques de stockage les plus diverses.

4. METHODOLOGIE D'APPROCHE DES DANGERS LIES AUX PRODUITS SOLIDES COMBUSTIBLES

Pour caractériser la susceptibilité à l'auto-échauffement d'un stockage ou d'un dépôt de produit solide combustible, l'INERIS utilise des essais en laboratoire^[2], afin de caractériser les critères de l'hexagone de l'auto-échauffement.

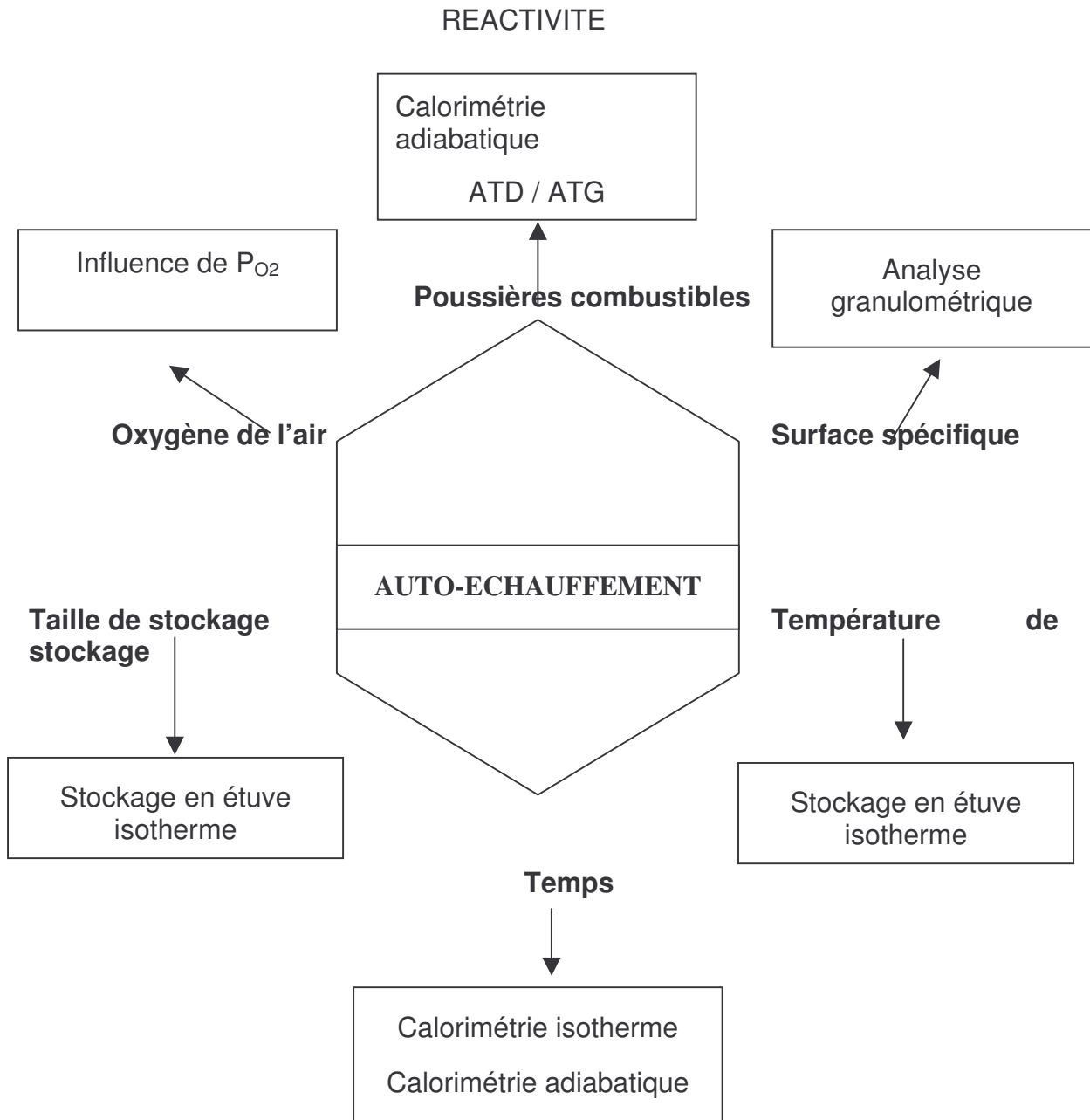


Figure 5 : Hexagone de l'auto-échauffement

La procédure pour identifier, caractériser et extrapoler les dangers liés aux dépôts et stockages des produits solides combustibles est résumée sur la figure suivante.

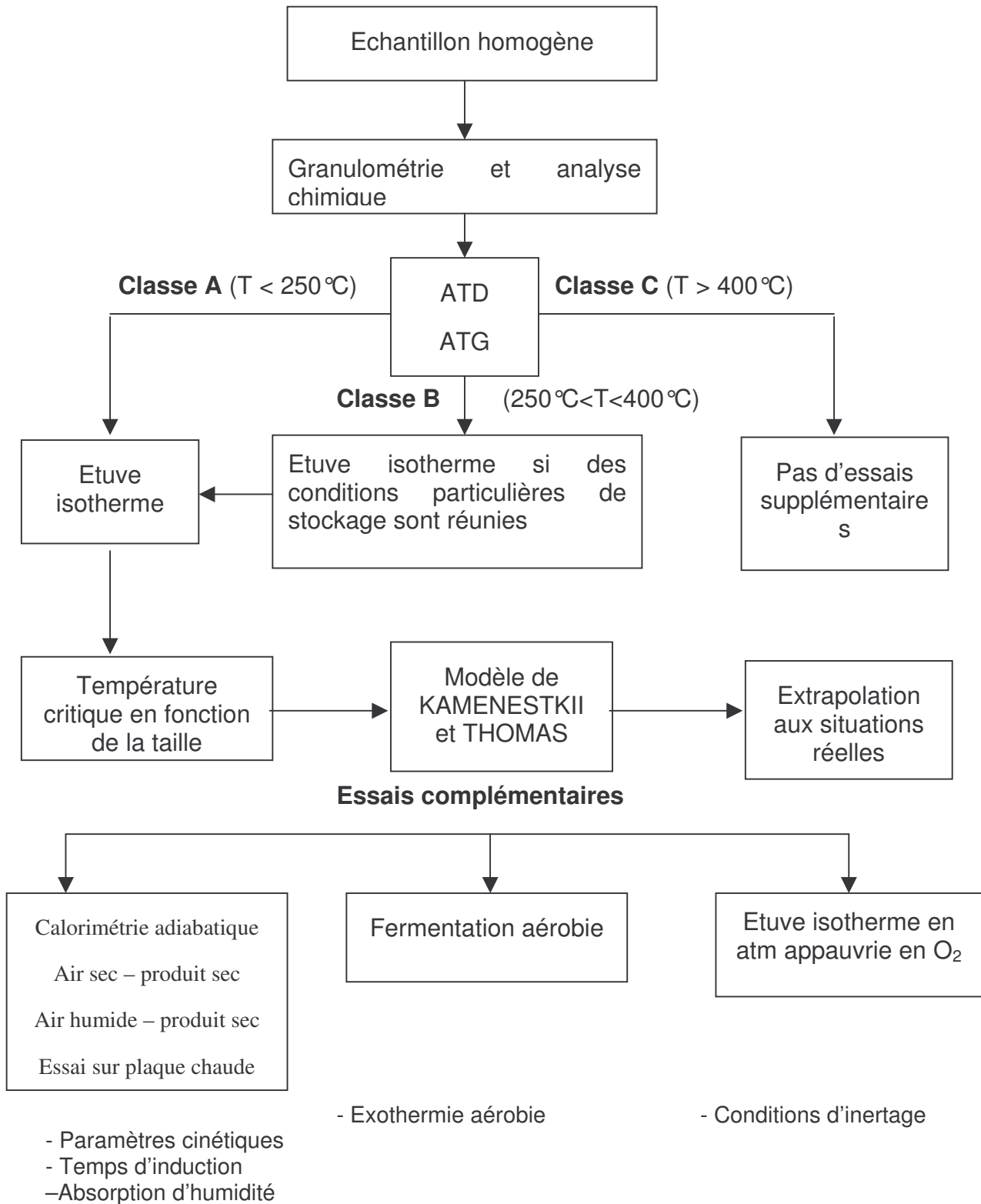


Figure 6 : Méthodologie d'approche des dangers liés aux stockages et dépôts de produits solides combustibles

Réf. : INERIS – DRA – 46055 – autoechauffement.doc

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale.

La procédure pour identifier, caractériser et extrapoler les dangers liés aux dépôts et stockages de matériaux solides combustibles se compose des étapes suivantes :

1. Après une caractérisation physico-chimique du produit (granulométrie, analyse élémentaire...), l'analyse chimique du produit permet d'identifier les dangers en procédant à :
 - un examen initial consistant à repérer la composition chimique du produit, à analyser les groupes fonctionnels à risque, à effectuer un bilan d'oxygène afin de juger des dangers d'explosibilité,
 - des tests simples d'inflammation et de combustion permettant une première classification des produits par ordre de risque par application de différentes sources extérieures d'inflammation (flamme, étincelle électrique, point chaud..).

2. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG) permet de classer ensuite les produits solides combustibles par ordre de risque. On distingue habituellement trois catégories de produits :
 - Les échantillons les plus réactifs (Classe A, $T < 250^{\circ}\text{C}$), pour lesquels l'essai en étuve isotherme doit être réalisé quelles que soient les conditions des stockages,
 - Les échantillons de réactivité moyennes (Classe B, $250^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$), qui peuvent être soumis aux essais en étuve isotherme si nécessaire (stockage de grande dimension, produit stocké chaud,...),
 - Les échantillons les moins réactifs (Classe C, température d'auto-échauffement supérieure à 400°C), ils ne subissent pas d'essais complémentaires en règle générale.

3. Les modèles mathématiques (FRANCK-KAMENETSKII, THOMAS) sont appliqués pour extrapoler les résultats de laboratoire en étuve isotherme aux situations industrielles. On distingue habituellement les deux situations suivantes :
 - Produits chauds stockés dans une ambiance froide,
 - Produits froids stockés dans une ambiance chaude.

4. Essais complémentaires :

- Les produits solides combustibles qui présentent des propriétés de fermentation sont stockés en aérobie (présence d'oxygène) et en anaérobie (absence d'oxygène),
- La calorimétrie adiabatique permet de caractériser la cinétique d'oxydation (facteur préexponentiel et énergie d'activation de la loi d'Arrhénius) en fonction de la température, des échanges d'humidité et du temps,
- L'exposition des produits solides combustibles en atmosphère appauvrie en oxygène apporte des informations utiles pour fixer les conditions d'inertage et de prévention ou de protection,
- Lorsque des poussières sont soumises à l'action de la chaleur, il se forme dans de nombreux cas des gaz de pyrolyse. Si nécessaire, on peut également déterminer la composition des gaz de pyrolyse et évaluer leur explosibilité. Divers procédés des effets de la chaleur sur un dépôt de poussières au contact de l'air ou d'une atmosphère inerte, permettent d'évaluer ce type de risque.

4.1 ESSAIS ASSOCIES A LA CARACTERISTION DE L'OXYDATION CHIMIQUE

Signalons tout d'abord, qu'un groupe de travail européen travaille actuellement sur l'élaboration d'un projet de norme (prCEN/TC305/WG1/SG5) relatif aux méthodes d'essais des caractéristiques d'inflammabilité de solides combustibles. Les paragraphes à venir pourront donc être révisés en fonction de l'avancée de ces travaux.

Les paragraphes suivants présentent une description des tests réalisés à l'INERIS suivant l'approche présentée en Figure 6 qui permettent de caractériser l'oxydation chimique d'un produit solide combustible.

4.1.1 TEST ATD / ATG

4.1.1.1 PRINCIPE

Cet essai a pour but d'apprécier la stabilité thermique d'un produit, lorsqu'on élève progressivement sa température dans un courant gazeux (air ou gaz inerte).

La variation de poids de l'échantillon placé dans un four, chauffé avec une vitesse de chauffage donnée, est suivie à l'aide d'une balance électronique en fonction du temps. Les températures de l'échantillon et d'une substance inerte choisie comme référence sont également enregistrées par micro-ordinateur en fonction du temps. Les dispositions adoptées permettent de préchauffer le courant d'air de balayage (440 NI/h) à la même température que le four. Dans ces conditions, en comparant les températures de l'échantillon et du témoin inerte, il est possible de mettre facilement en évidence de façon semi-quantitative tout phénomène endo ou exothermique qui pourrait se produire au cours du chauffage. La représentation schématique de l'essai ATD / ATG est présenté en Figure 7.

Un échantillon du produit solide combustible à examiner, placé dans une nacelle en toile métallique identique à celle du témoin, est introduit dans le four à

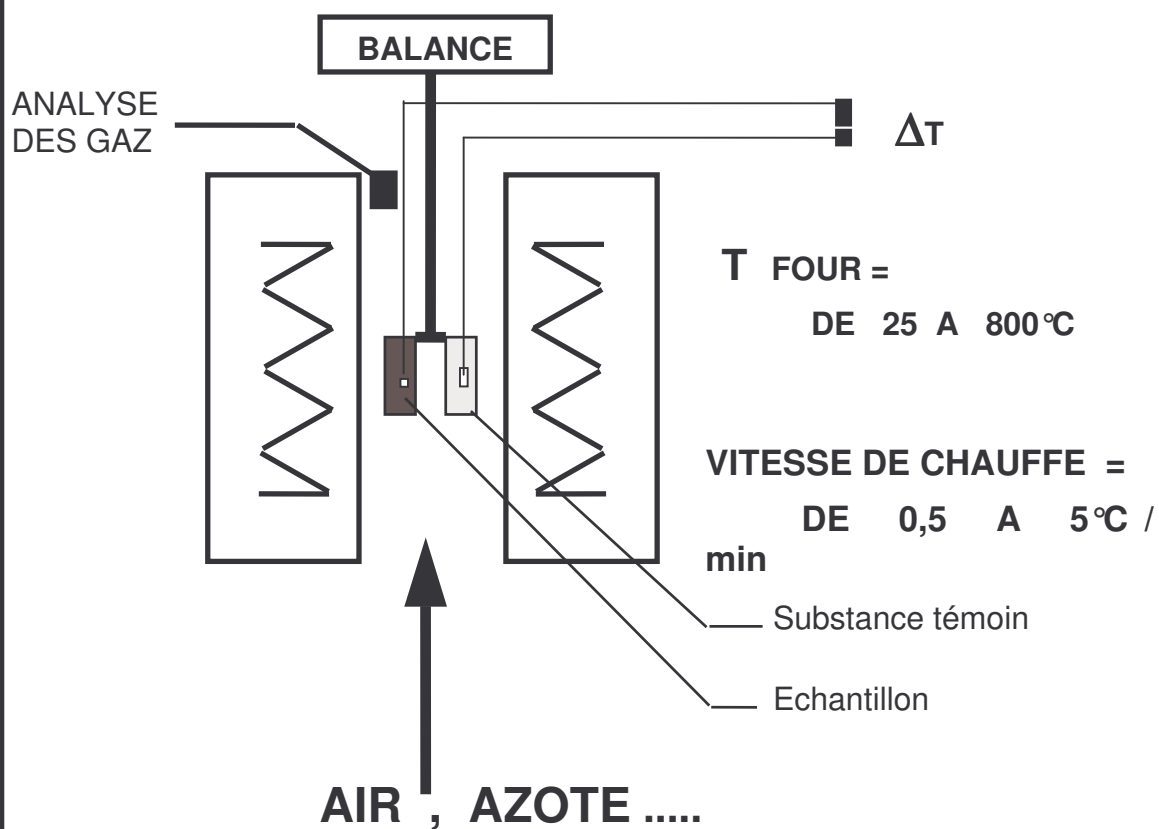
température ambiante, puis on élève progressivement la température à la vitesse de 5°C/min.

Les caractéristiques qui font l'originalité de cet essai sont les suivantes :

- Prise d'échantillon de quelques grammes,
- Nacelle perméable à l'air,
- Couplage ATD ATG.

Figure 7 : Représentation schématique de l'essai ATD / ATG

ATD - ATG
ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE
ANALYSE THERMIQUE GRAVIMETRIQUE



4.1.1.2 EQUIPEMENT

Les appareillages d'essai utilisés sont :

- Four tubulaire qui permet de chauffer jusqu'à 800 °C ;
- Régulation pouvant assurer une loi de chauffe du four de 5 °C/min ;
- Capteur électronique capable de détecter de faibles variations de masses ;
- Système d'enregistrement de données multivoies couplé à un micro-ordinateur ;
- Alimentation en fluide (air, azote, ou autre gaz inerte) ;
- Débitmètre de contrôle du courant gazeux ;
- Porte nacelle couplée à une balance de précision.

4.1.1.3 EXEMPLE

Sur les figures suivantes, trois exemples de comportement (charbon, produit agroalimentaire, métal solide combustible) sont représentés. Les repères caractéristiques sont :

la température du témoin au début de la perte de poids de l'échantillon (ou de reprise de poids dans le cas d'un métal),

la température du témoin lorsque ΔT atteint 50 °C (emballement de la réaction exothermique),

le rapport Pr/Po en fin d'essai après combustion de l'échantillon.

Le Tableau 6 rassemble quelques repères caractéristiques :

| | Température du témoin au début de la perte (ou de reprise) de poids de l'échantillon | Température du témoin lorsque ΔT atteint 50 °C |
|---|--|--|
| Echantillon de charbon anthracite | 465 °C | 438 °C |
| Echantillon de produit agro-alimentaire | 200 °C | 204 °C |
| Echantillon de métal solide combustible | 140 °C | 135 °C |

Tableau 6 : Caractéristiques d'oxyréactivité de trois échantillons

Cette méthode permet un premier classement des produits par ordre de risque d'auto-inflammation. De plus, elle est suffisamment reproductible pour permettre de différencier de manière sûre des produits solides combustibles dont on sait, par expérience, qu'ils comportent des risques potentiels très différents.

Figure 8 : Essai ATD / ATG d'un échantillon de charbon (type anthracite)

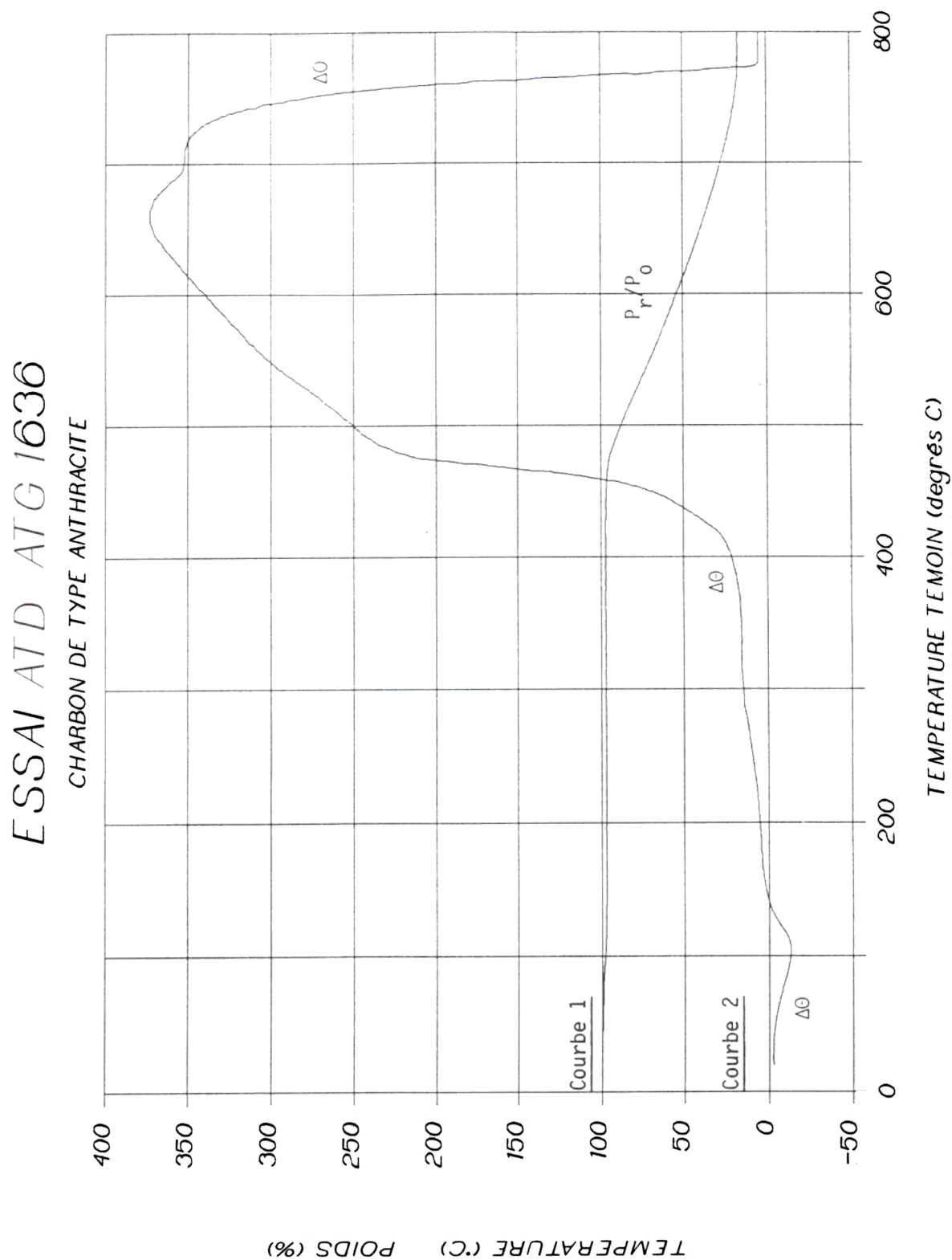


Figure 9 : Essai ATD / ATG d'un échantillon de produit agro-alimentaire

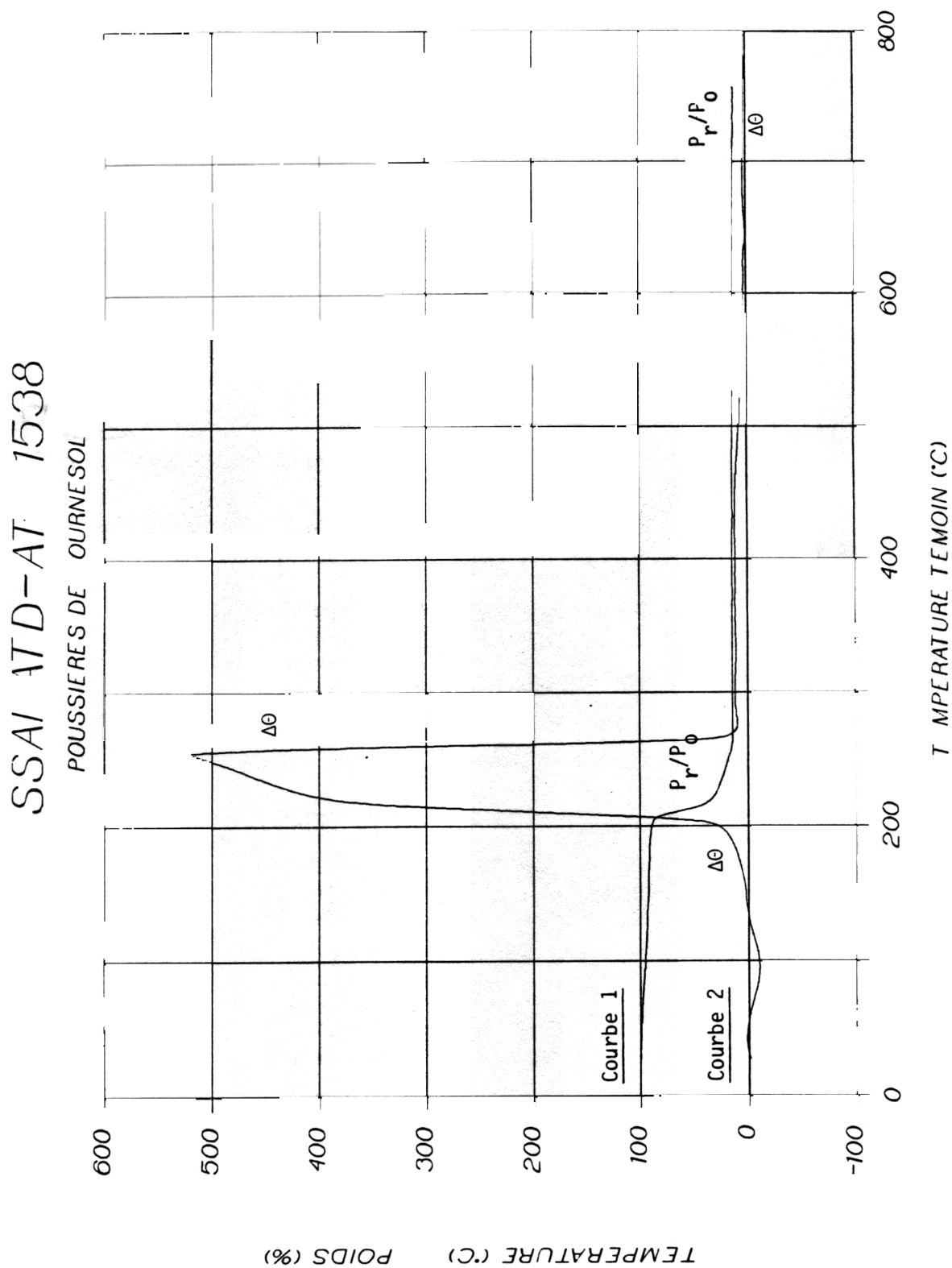
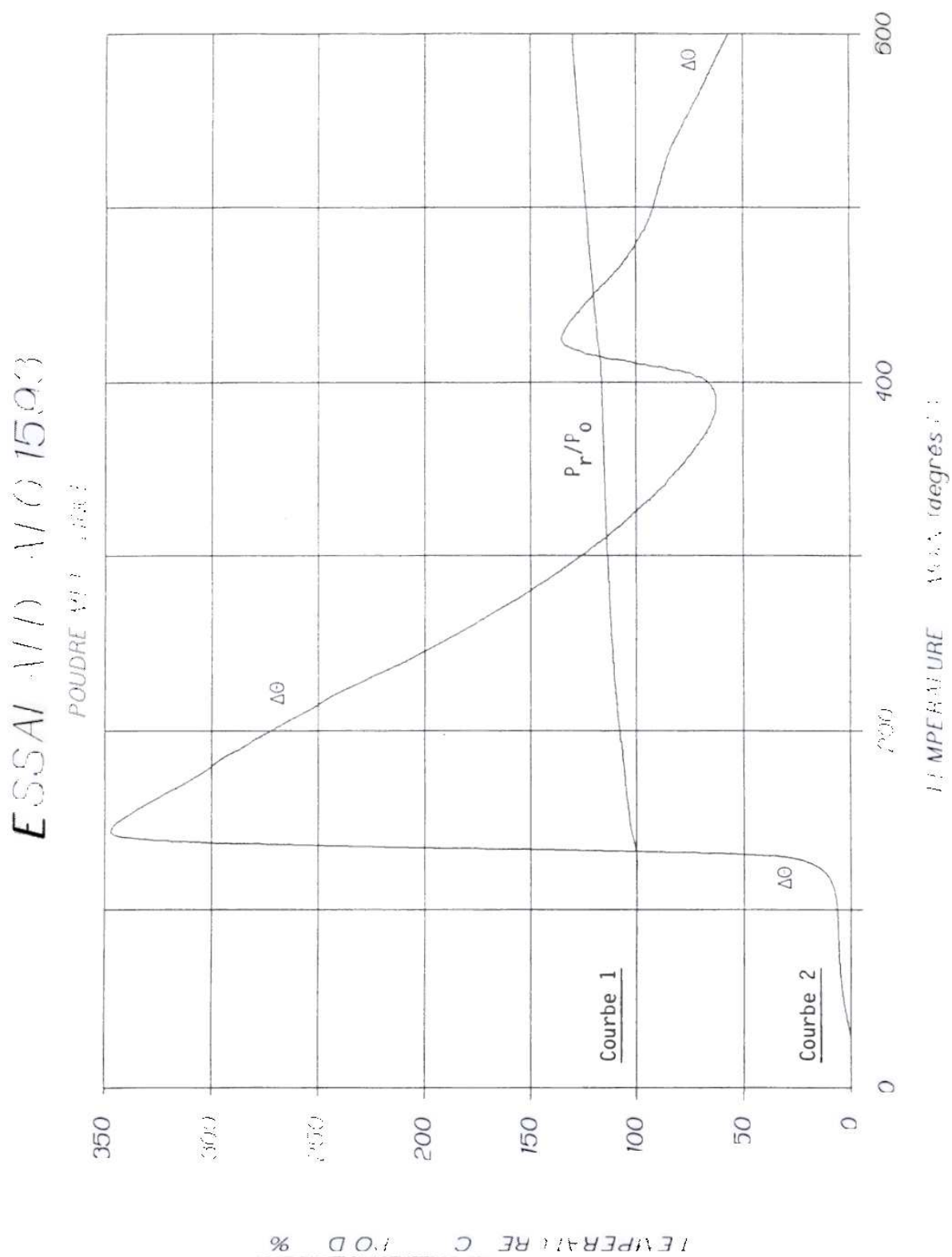


Figure 10 : Essai ATD / ATG d'un échantillon poudre métallique



4.1.2 ESSAIS EN ETUVE ISOTHERME

4.1.2.1 PRINCIPE

La méthode consiste à déterminer la température critique d'auto-inflammation de volumes homothétiques croissants d'un solide combustible solide combustible. Quand on fait croître le volume des récipients homothétiques, la température minimale d'auto-inflammation diminue et il est possible en théorie d'extrapoler jusqu'à un volume de stockage industriel.

4.1.2.2 EQUIPEMENT

Le produit est placé à température ambiante dans des récipients de forme cubique dont les parois sont formées par une toile métallique à mailles suffisamment fines pour éviter le tamisage mais qui ne freinent pas la diffusion d'oxygène. Le récipient est ensuite introduit dans une étuve isotherme ventilée à air chaud réglée à une température donnée à pression atmosphérique. Un thermocouple placé au centre de l'échantillon permet d'observer si la température de l'échantillon se met en palier ou au contraire à croître rapidement. La manipulation est alors répétée à une température plus élevée ou plus basse suivant le cas pour déterminer finalement la température minimale de l'étuve qui conduit à une auto-inflammation. Cette température est appelée température critique d'auto-échauffement.

Par des essais effectués sur plusieurs volumes, il est possible de dégager une relation température d'auto-inflammation et volume de matière. Pour des volumes croissants des récipients, la température minimale d'auto-inflammation diminue et il est possible en théorie d'extrapoler ces résultats jusqu'à un volume de stockage industriel.

A partir des considérations fondées sur la théorie de KAMENETSKII et relatives à la production et à la dissipation de chaleur au sein d'un corps, l'équation suivante permet de déterminer les paramètres critiques (M, N) séparant le domaine de sécurité du domaine de danger :

$$\ln\left(\delta \cdot \frac{T_c^2}{rc^2}\right) = M - \frac{N}{T_c}$$

L'essai en étuve isotherme est quantitatif : les mesures expérimentales permettent de déterminer pour chaque volume critique, une température critique. Par application de la loi de FRANCK-KAMENETSKII, ces résultats permettent le calcul des rayons critiques des installations de stockage à taille réelle, pour une température déterminée.

Cette relation linéaire peut servir à l'extrapolation aux dimensions industrielles (r grand). On peut ainsi déterminer soit la température de stockage à ne pas dépasser pour un rayon donné soit, pour une température déterminée, le rayon critique à ne pas dépasser.

Ce calcul d'extrapolation fait appel, entre autres, à l'hypothèse d'une libre diffusion de l'oxygène de l'air dans le dépôt et que l'échange thermique dans le matériau s'effectue par conduction.

4.1.2.3 EXEMPLE

Nous donnons ci dessous, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec divers échantillons à base de poussières de tournesol et de maïs.

Les températures critiques en fonction du volume ou du rayon (demi-arête) sont consignées dans le tableau ci-dessous. Les temps d'induction, c'est-à-dire la durée après laquelle la courbe d'évolution de la température en fonction du temps présente un point d'inflexion, sont indiqués dans le Tableau 8.

| | | | | |
|--|-----|-----|-----|------|
| Volume (cm ³) | 7,5 | 120 | 340 | 1000 |
| Demi-arête (cm) | 1 | 2,5 | 3,5 | 5 |
| Graines de tournesol entières (ech. N°1) | 225 | 195 | 184 | 178 |
| Poussières de tournesol humides (ech. N°2) | 228 | 190 | 180 | 160 |
| Poussière de tournesol séchée (ech. N°3) | 236 | 177 | 163 | 154 |
| Graines de tournesol broyées (ech. N°4) | 205 | 126 | 80 | 81 |
| Poussière de maïs séchée (ech. N°3) | 256 | 22 | 215 | 195 |

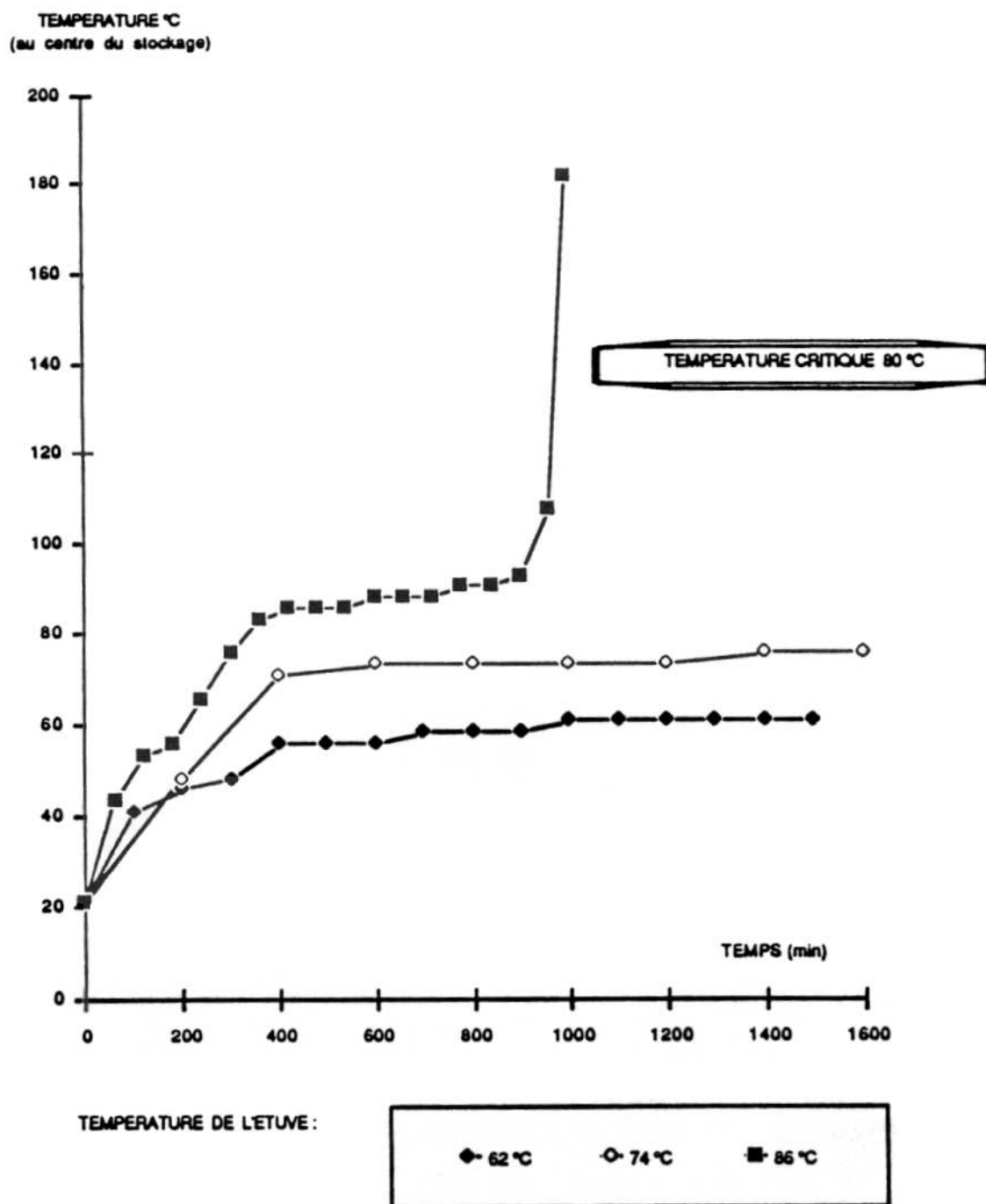
Tableau 7 : Température critique (°C) en fonction de la dimension du stockage

| | | | | |
|--|-----|-----|-----|------|
| Volume (cm ³) | 7,5 | 120 | 340 | 1000 |
| Demi-arête (cm) | 1 | 2,5 | 3,5 | 5 |
| Graines de tournesol entières (ech. N°1) | 15 | 100 | 250 | 300 |
| Poussières de tournesol humides (ech. N°2) | / | 50 | 130 | 270 |
| Poussière de tournesol séchée (ech. N°3) | 10 | 90 | 110 | 200 |
| Graines de tournesol broyées (ech. N°4) | 15 | 120 | 900 | 1000 |
| Poussière de maïs séchée (ech. N°3) | 5 | 20 | 30 | 50 |

Tableau 8 : Temps d'induction (min) en fonction de la dimension du stockage

L'évolution des températures en fonction de temps est donnée en Figure 11, à titre d'exemple, pour des graines de tournesol broyées, placées dans un volume de 340 cm³

Figure 11 : Evolution de la température de graines broyées de tournesol placées en volume de 340 cm³ dans une étuve thermostatée à 62, 74 et 86 °C



Les graines de tournesol broyées, dont la température critique est de 80 °C pour un volume de 340 cm³, constituent un produit très réactif.

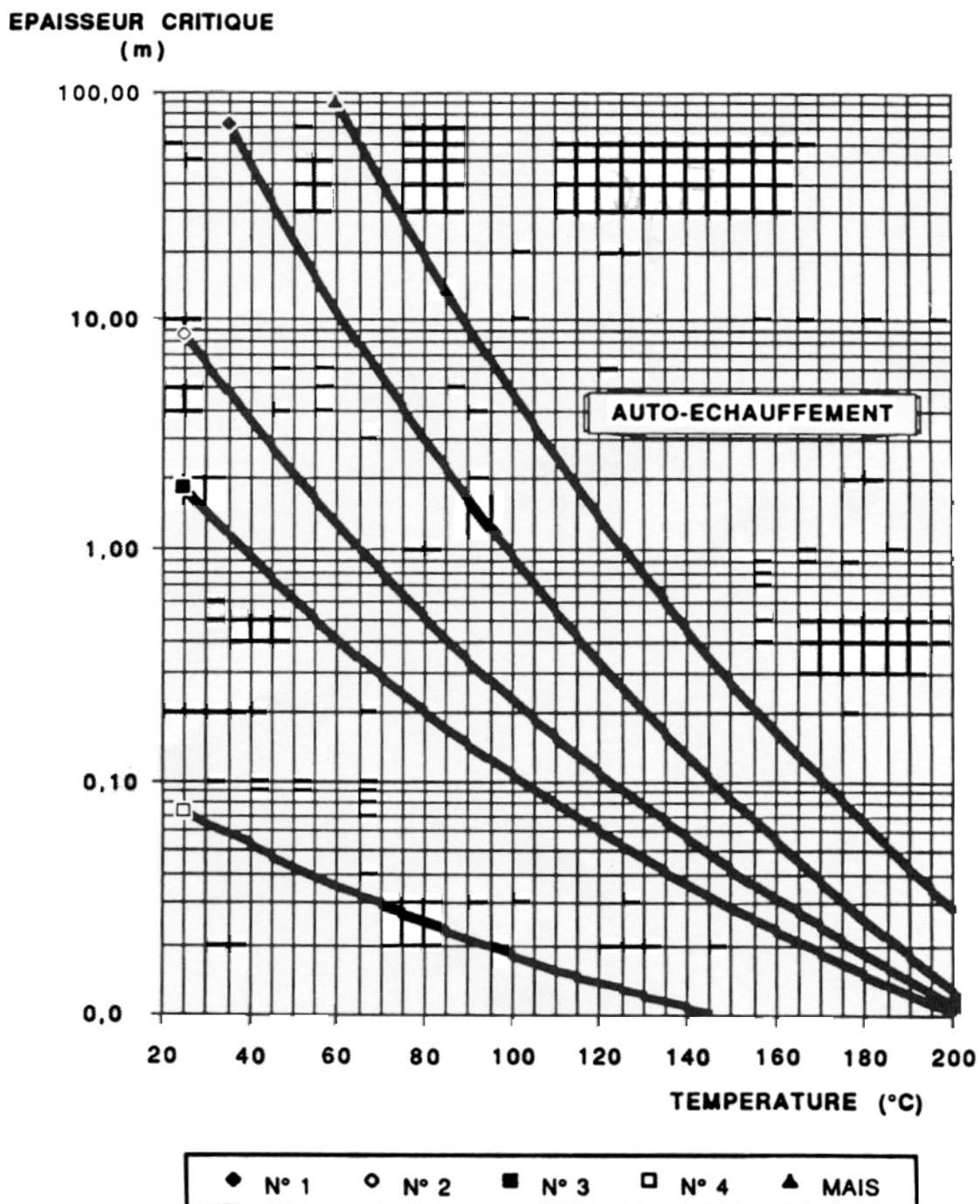
Le temps d'induction, pour les graines de tournesol broyées, stockées en volume de 1000 cm³, voisin de 16 heures, est très long par rapport aux valeurs habituelles (5 heures). Il pourrait correspondre à la consommation des antioxydants naturellement présents dans la graine, avant que l'oxydation de l'huile ne s'amorce. On peut également conjecturer que c'est moins la fixation d'oxygène sur les doubles liaisons des acides gras insaturés que la décomposition secondaire des peroxydes formés en éléments plus légers qui est exothermique. Le temps d'induction dépendrait alors des vitesses de réaction.

A des températures supérieures aux températures critiques, les temps d'induction sont certainement plus courts.

Le cas des graines broyées est extrême. Toutefois, lorsqu'on sèche du tournesol, les lots brisés, partiellement décortiqués, sont certainement dangereux vis-à-vis de leur propension aux phénomènes d'auto-échauffement. Les dépôts gras, constitués d'huile dispersée sur un support, présentant une surface importante au contact de l'air, sont en partie assimilables aux graines broyées.

A titre d'exemple, cette loi d'extrapolation pour un stockage cubique des cinq échantillons de tournesol et de maïs est présentée en Figure 12. Cette figure présente l'évolution des rayons critiques (rc) en fonction de la température.

Figure 12 : Extrapolation de l'épaisseur critique en fonction de la température (échantillons de tournesol et de maïs)



4.2 ESSAIS COMPLEMENTAIRES

4.2.1 EXAMEN PAR CALORIMETRIE ADIABATIQUE

Le principe de la méthode consiste à maintenir dans des conditions adiabatiques un échantillon de produit solide combustible traversé par un courant d'air préchauffé à la même température de manière à ce que la quasi totalité de la chaleur de réaction soit utilisée pour élever la température de l'échantillon. Le débit d'air est ajusté pour que la quantité de chaleur entraînée par les gaz reste négligeable devant la quantité de chaleur totale dégagée.

Le maintien des conditions adiabatiques s'obtient en immergeant une ampoule de verre contenant l'échantillon dans un bain d'huile tandis que deux sondes à résistance de platine identiques placées l'une au centre de l'échantillon, l'autre dans le bain d'huile, sont reliées à un dispositif de régulation et d'asservissement qui permet à la température du bain de suivre la température de l'échantillon.

La dérivée de la courbe obtenue donne des vitesses d'échauffement adiabatique comprises entre 0,01 et 1 °/min, soient des flux thermiques compris entre quelques calories et quelques centaines de calories à l'heure.

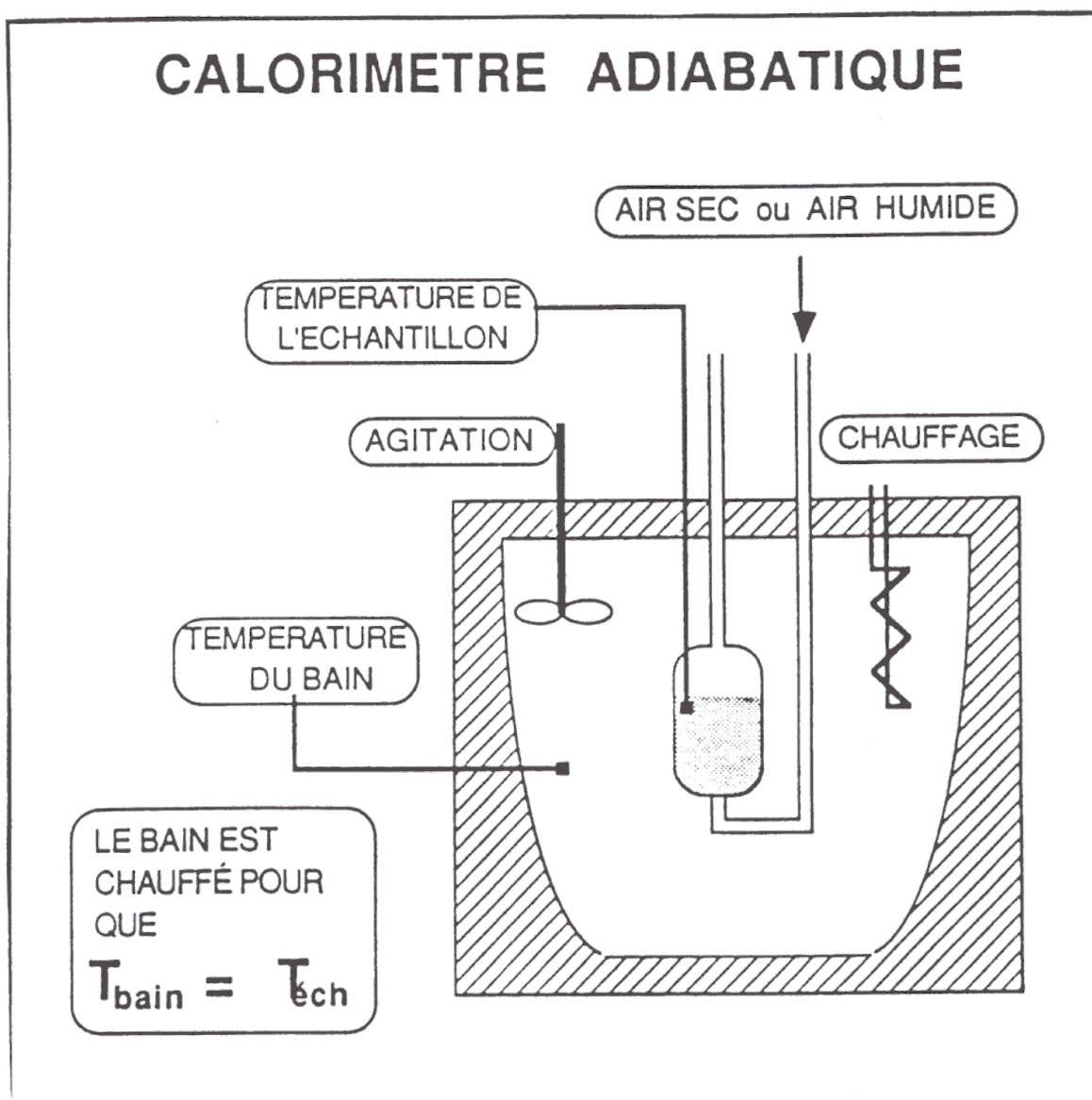
Les résultats sont généralement transcrits dans un diagramme d'Arrhenius avec en abscisse l'inverse de la température absolue et en ordonnée le logarithme népérien de la vitesse d'échauffement. Les courbes obtenues sont généralement des droites dont la pente donne l'énergie d'activation (E) de la réaction étudiée et le facteur préexponentiel de la loi d'Arrhenius (A).

La vitesse d'échauffement par oxydation est un paramètre très important à connaître car elle rentre directement dans le bilan de chaleur qui détermine si oui ou non il y a risque d'auto-échauffement. Cet essai donne par ailleurs des valeurs de la vitesse d'oxydation à basse température (< 100 °C).

D'autres mécanismes d'échauffement pourraient faire monter la température de l'échantillon jusqu'à environ 80 °C (fermentation, échange d'humidité), mais in fine, c'est toujours l'oxydation chimique qui conduit à l'inflammation.

La Figure 13 montre le schéma de principe d'un calorimètre adiabatique.

Figure 13 : Schéma de principe d'un calorimètre adiabatique



Dans les conditions adiabatiques, la vitesse d'échauffement atteint sa valeur maximale puisque, par définition, il n'y a pas de perte de chaleur vers l'extérieur. Dans ces conditions, il est raisonnable d'utiliser la loi d'Arrhenius pour d'estimer le temps minimum nécessaire pour amorcer l'auto-échauffement (temps d'induction, t_i) :

$$t_i = \int \frac{1}{A \cdot \exp(-E/RT)} dt$$

Connaissant A et E, les résultats de calorimétrie peuvent être extrapolés pour déterminer la variation du temps d'induction en fonction de la température initiale de stockage et ceci même dans la plage de température (10 - 40 °C). Par exemple, pour un produit solide combustible à une température donnée, l'échauffement ne survient que si le temps de stockage dépasse le temps d'induction correspondant à cette température.

Deux types d'essais par calorimétrie adiabatique peuvent être réalisés.

Dans le premier, l'échantillon préalablement séché est parcouru par un courant d'air sec. L'augmentation de température est enregistrée à partir d'une température de départ telle que la vitesse d'échauffement adiabatique soit voisine de 0,01 °C/min. Suivant le cas, la température de départ est de 70 °C, 80 °C ou 90 °C.

Dans le deuxième, l'échantillon préalablement séché est parcouru par un courant d'air humide (saturé à 40 °C). On enregistre l'augmentation de température à partir de 40 °C.

Très souvent, au contraire, la fixation d'humidité peut provoquer une augmentation rapide de la température jusqu'à une valeur telle que la vitesse d'oxydation soit déjà importante.

Les deux essais utilisés permettent donc d'examiner séparément deux propriétés qui peuvent intervenir dans la naissance d'une combustion spontanée.

4.2.1.1 ACTION DE L'AIR SEC SUR LES PRODUITS SECS

Cet essai a pour but d'apprécier l'importance du dégagement de chaleur produit par l'oxydation du produit solide combustible examiné, qui, après un séchage à 100 °C dans une étuve à vide, est introduit dans la cellule du calorimètre et mis en équilibre sous azote avec le bain à une température de 70, 80 ou 90 °C.

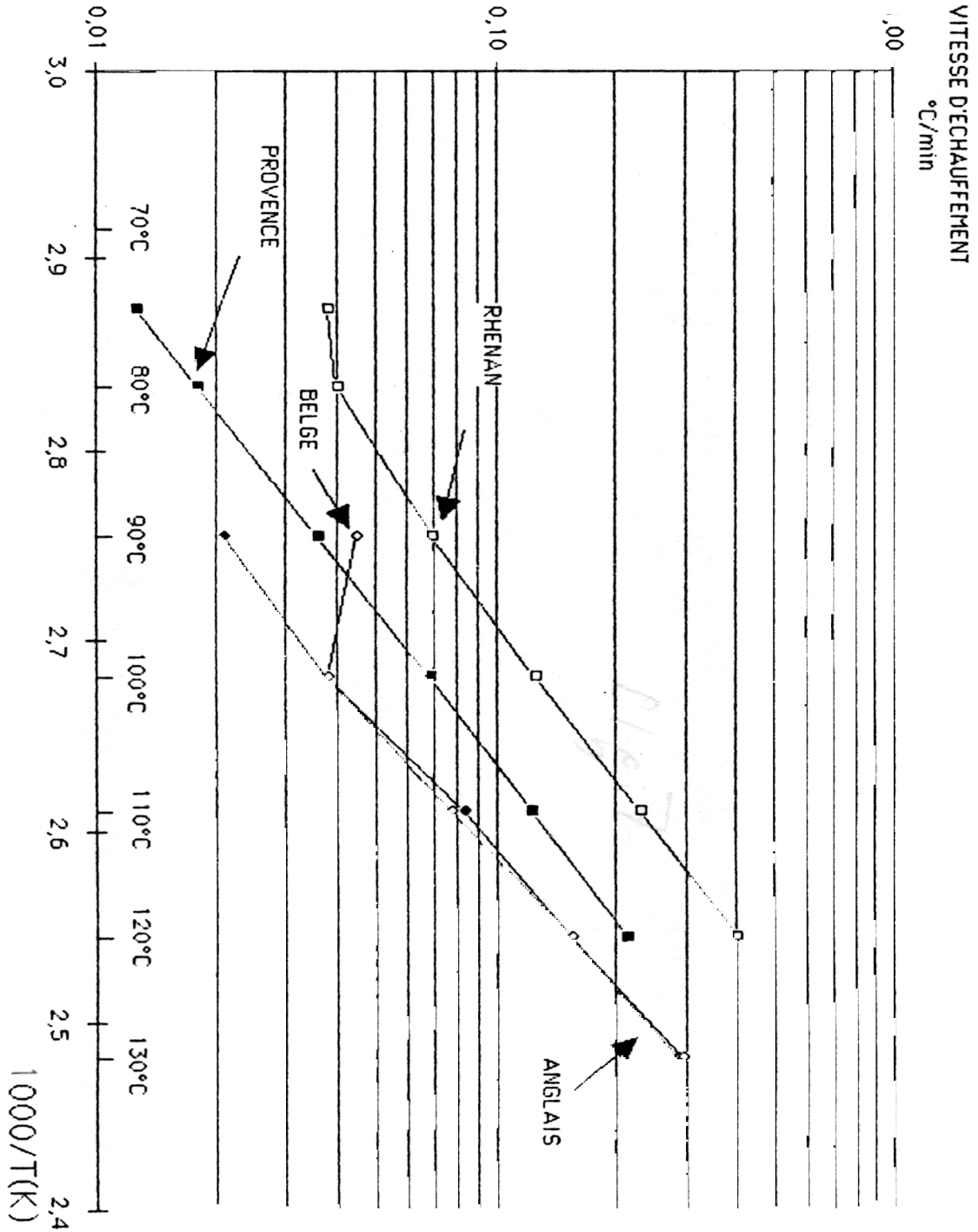
On introduit ensuite l'air sec à la température du bain avec un débit de 1,5 l/h.

Les résultats sont transcrits dans un diagramme d'Arrhenius permettant de visualiser la vitesse d'échauffement (°C/min) en fonction de l'inverse de la température [1000/T(K)]. De plus, le temps mis par l'échantillon pour atteindre la température correspondante par intervalle de 10 °C à partir de la température initiale est indiquée à côté de chaque point de la courbe. En général, on remarque que la loi d'Arrhenius n'est pas satisfaite dans les premières heures et on observe un minimum dans la variation de la vitesse d'échauffement en fonction de la température : ce phénomène est dû au fait qu'aux températures peu élevées, la diminution de la vitesse en fonction du temps à température constante l'emporte d'abord sur l'augmentation de la vitesse en fonction de la température.

La pente de la droite du diagramme d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation (kcal/mole).

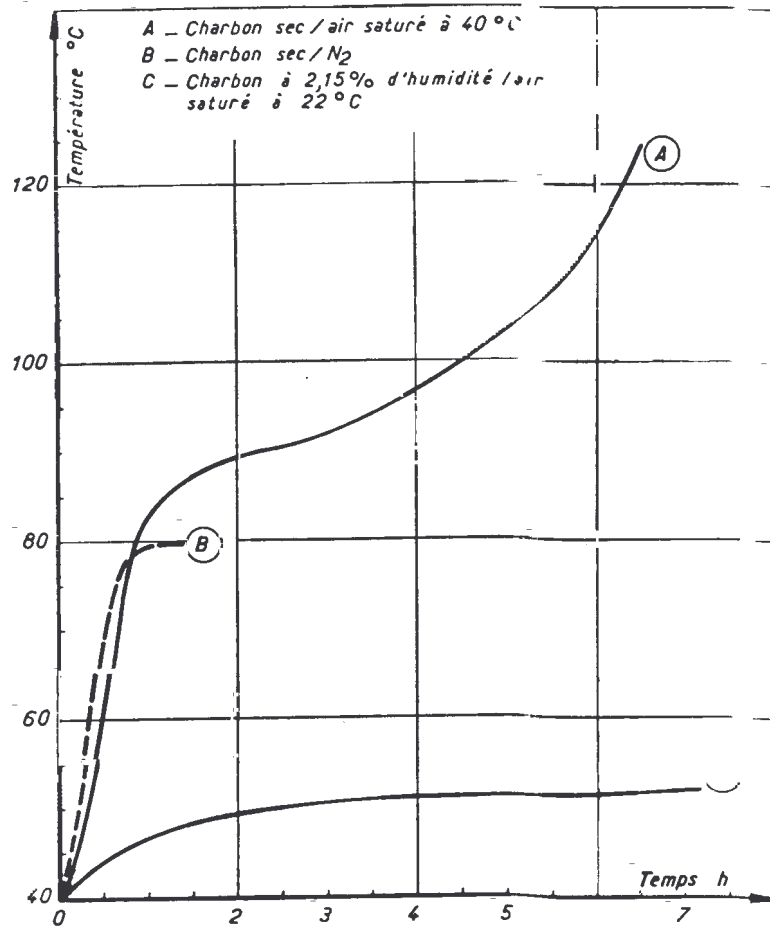
La figure suivante montre l'exemple d'un diagramme d'Arrhenius pour quatre types de charbons.

Figure 14 : Calorimétrie adiabatique / Diagramme d'Arrhenius de charbons secs sous air sec



La Figure 15 illustre cette cause d'échauffement : un charbon sec placé dans le calorimètre adiabatique s'échauffe rapidement, de 40 à 80°C environ dans le cas considéré, lorsqu'il est traversé par un courant **d'air ou d'azote** saturé d'humidité à 40°C (courbe A et B). Alors qu'on atteint dans l'azote une température limite correspondant à l'équilibre d'adsorption, l'échauffement se poursuit dans l'air car, à 80°C, la réaction d'oxydation est suffisamment rapide pour prendre aussitôt le relais de l'adsorption. On obtiendrait naturellement un échauffement moindre en opérant sur du charbon seulement partiellement séché ou de l'air moins riche en humidité (courbe C, charbon à 2,15 % d'humidité, air saturé à 22°C).

Figure 15 : Courbes d'échauffement par humidité



4.2.1.2 ACTION DE L'AIR HUMIDE SUR LES PRODUITS SECS

Cet essai a pour but d'apprécier l'importance du dégagement de chaleur produit par la condensation dans les pores du produit de la vapeur d'eau contenue dans l'air. Comme la simulation des conditions réelles est trop complexe, nous utilisons un essai qui permet de classer rapidement ce genre de produit sans que l'on puisse dire que la température finale atteinte est celle qui serait observée dans la réalité.

Le produit est d'abord séché à 100°C dans une étuve à vide où il reste une douzaine d'heures.

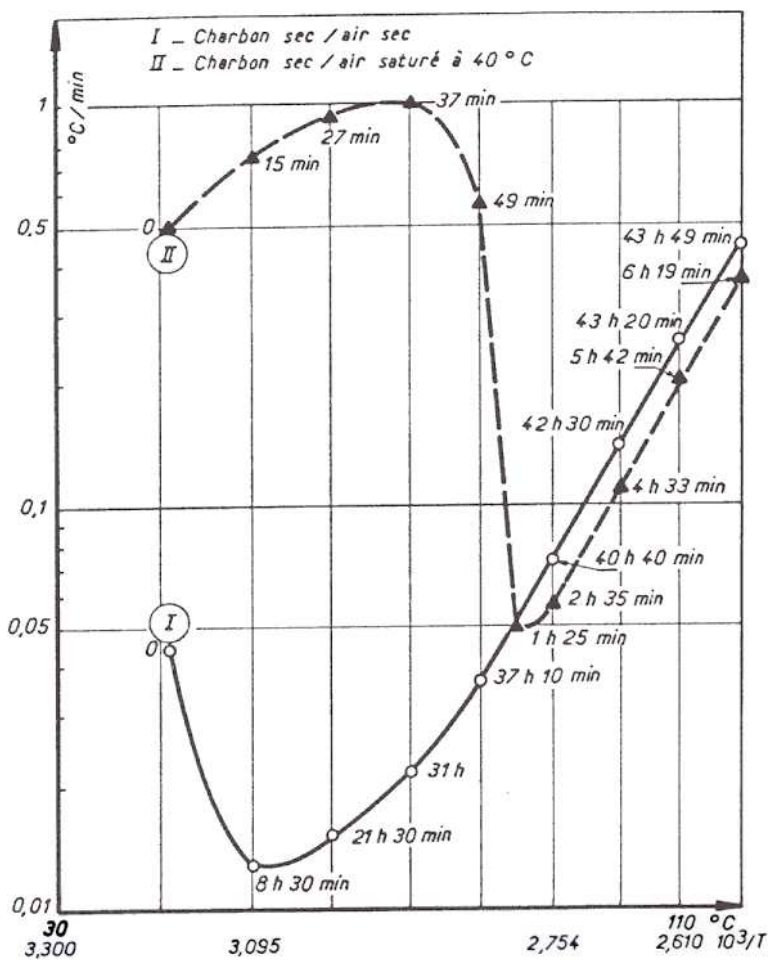
L'échantillon est alors introduit dans la cellule du calorimètre et mis en équilibre sous azote avec le bain à la température de 40°C. On introduit ensuite l'air saturé d'humidité à 40°C avec un débit de 6 l/h. On mesure ensuite la température de l'échantillon au bout d'une heure.

Cet essai donne des informations sur la cinétique de fixation de l'humidité atmosphérique et permet de connaître la facilité des produits à absorber de l'humidité et de caractériser l'action de l'humidité sur l'échauffement du produit. Les résultats sont transcrits dans un diagramme permettant de visualiser l'échauffement d'un produit sec sous air humide en fonction du temps.

A pression atmosphérique, il n'est pas possible de dépasser 100°C par ce mécanisme, mais à ce niveau de température, l'oxydation chimique devient importante et prend le relais jusqu'à l'inflammation.

La différence de vitesse d'échauffement d'un charbon flambant dans l'air sec ou humide apparaît avec évidence sur le diagramme d'Arrhenius de la Figure 16. Tant que le charbon fixe de l'humidité, la vitesse d'échauffement dans l'air humide est de 10 à 50 fois plus élevée que dans l'air sec. La vitesse décroît alors rapidement jusqu'à 80°C environ, où la réaction d'oxydation amorce une nouvelle augmentation, selon une droite située légèrement en dessous (à cause de l'évaporation endothermique de l'humidité) de celle qui traduit alors l'échauffement par l'air sec. Les deux processus ne sont équivalents qu'en apparence, car si l'on compare le temps nécessaire à atteindre une température donnée (100°C par exemple), il est beaucoup plus important (42 h 30) avec l'air sec qu'avec l'adsorption d'eau (4 h 33) qui a fortement accéléré les premières étapes du processus.

Figure 16 : Calorimétrie adiabatique – Comparaison air sec / air humide



4.2.2 OXYDATION BIOLOGIQUE

La plupart des produits agro-alimentaires peuvent fermenter sous certaines conditions (taux important d'humidité, température, moment de la récolte,...).

Ils sont alors le siège soit de :

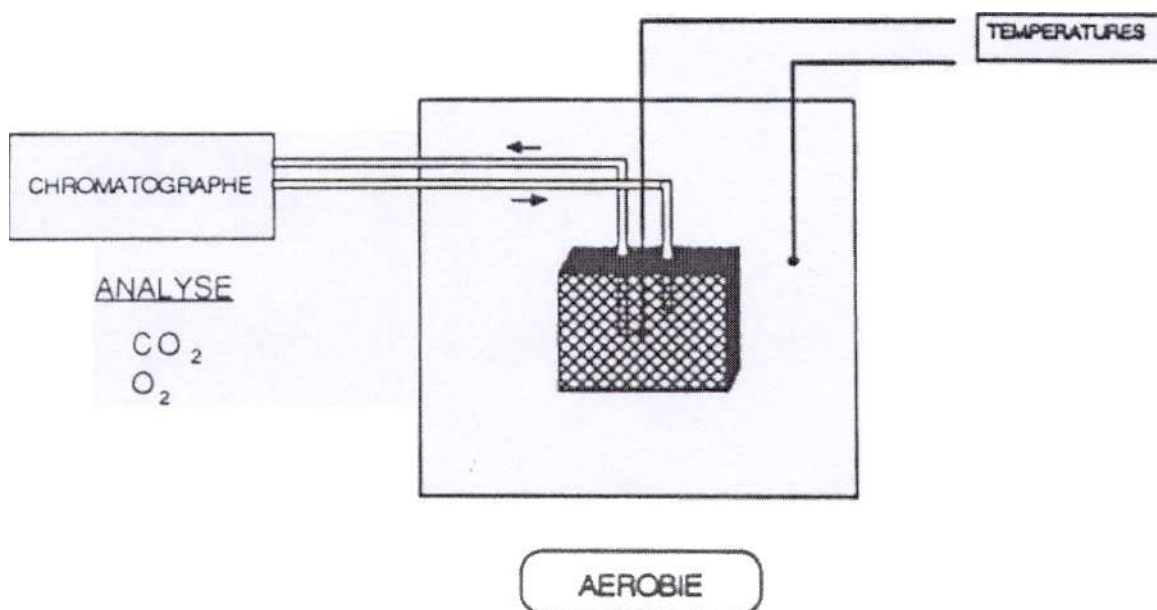
- réactions de fermentation aérobiques et exothermiques dues à l'intense activité respiratoire des micro-organismes présents,
- réactions de fermentation anaérobiques pouvant libérer des gaz inflammables (H_2 , CH_4), phénomènes pouvant être à l'origine directe des incendies si une source extérieure (étincelle, point chaud) apportait l'énergie d'inflammation. Le risque est alors lié à l'explosivité de ces gaz et non plus à l'auto-échauffement du dépôt.

Dans le cadre du présent rapport lié aux risques d'auto-échauffement des solides combustibles, seule les réactions de fermentation en présence d'air sont traitées dans ce paragraphe.

Afin d'étudier et de simuler les conditions de réaction d'un stockage de produit fermentable en milieu aérobie et anaérobie, l'INERIS a mis au point deux procédures expérimentales inhérentes au stockage aérobie et anaérobie.

Les produits fermentables en présence d'air sont placés dans des récipients de forme cubique dont les parois sont formées par une toile métallique à mailles suffisamment fines pour éviter le tamisage mais qui ne freinent pas la diffusion d'oxygène. Le récipient est ensuite introduit dans une étuve à air chaud réglée à une température donnée et on suit l'évolution de la température au sein du milieu ; en même temps, on pourrait analyser par chromatographie en phase gazeuse les gaz CO , CO_2 prélevés à l'intérieur du stockage et aspirés à un débit de l'ordre de 10 l/h. Le schéma de principe est présenté dans la Figure 17.

Figure 17 : Schéma de principe des essais de fermentation en milieu aérobie



Un exemple du comportement de graines de tournesol en milieu aérobie est donné ci-dessous.

Les essais ont montré que les phénomènes biologiques à eux seuls ne peuvent entraîner un auto-échauffement suffisant pour que des graines de tournesol s'enflamment spontanément et ce, quelle que soit l'humidité du produit.

Ce point a été établi en plaçant les graines en étuve isotherme réglée à 35 °C, dans des volumes cubiques de 46, 150 ou 300 litres, sous une ventilation de 10 l/h.

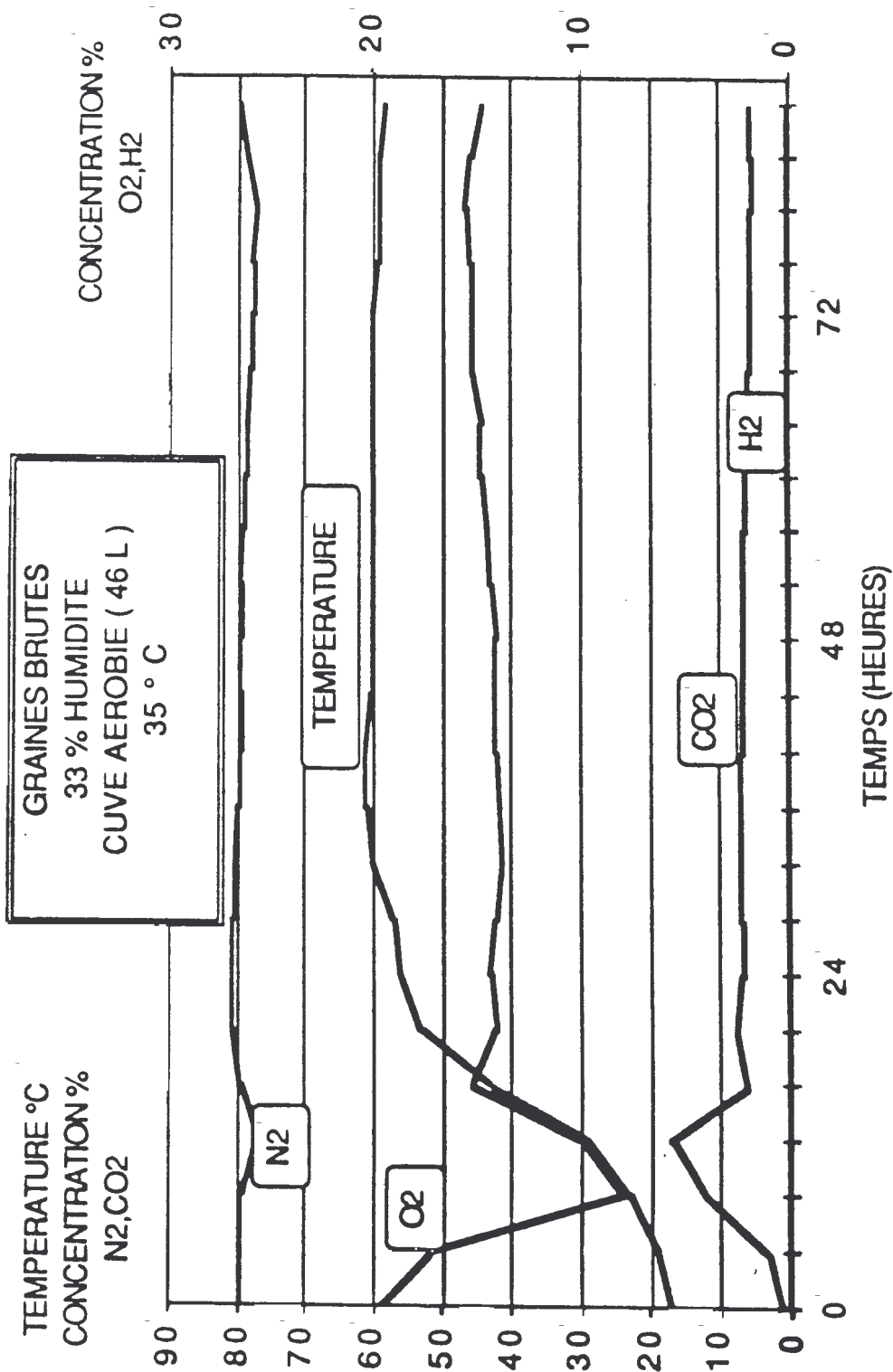
Les résultats des essais en volume de 46 l sont résumés dans le tableau suivant.

| Humidité des graines de tournesol (%) | Température de l'étuve (°C) | Température maximale atteinte (°C) | Concentration maximale de CO ₂ (%) | Concentration minimale de CO ₂ (%) |
|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---|---|
| 8,0 | 35 | 32 | 0,5 | 17,0 |
| 14,6 | 35 | 49 | 1,3 | 16,7 |
| 24,8 | 35 | 63 | 5,4 | 15,0 |
| 33,0 | 35 | 62 | 17,3 | 7,4 |

Tableau 9: Evolution d'un stockage aérobie de 46 l de tournesol

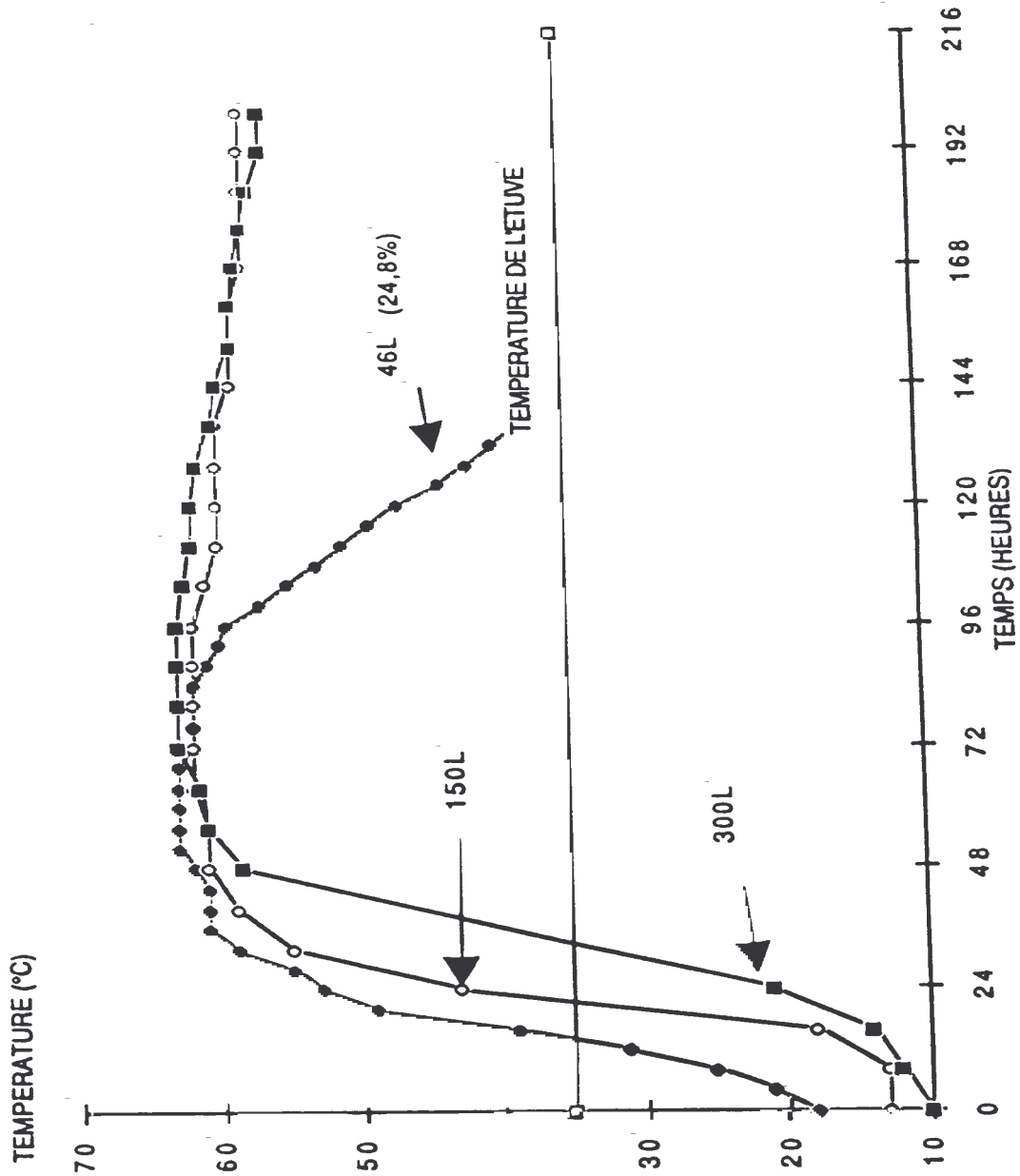
L'évolution de la température au sein des graines ainsi que la concentration de l'atmosphère en gaz carbonique et en oxygène est présentée en Figure 18.

Figure 18 : Evolution des concentrations des gaz en fonction du temps (graines de tournesol, cuve aérobique)



Les évolutions de la température mesurée en volume de 150 ou 300 l sont similaires comme le montre la figure ci-après.

Figure 19 : Evolution de la température en fonction du temps (graines de tournesol à 27 % d'humidité, stockage aérobie)



Quelles que soient les conditions d'essais, la température maximale se situe entre 60°C et 65°C et le temps correspondant au maximum entre 24 et 48 heures.

La température maximale atteinte ne dépend pas du volume mais du taux d'humidité des graines : pour atteindre 60°C, après 1 jour, il faut au moins 15 à 25 % d'humidité. La chaleur est dégagée par la respiration des micro-organismes, dont l'activité diminue vers 65°C. Dans ces conditions, l'oxydation chimique ne prend pas le relais.

4.2.3 ETUVE ISOTHERME EN ATMOSPHERE APPAUVRIE EN O₂

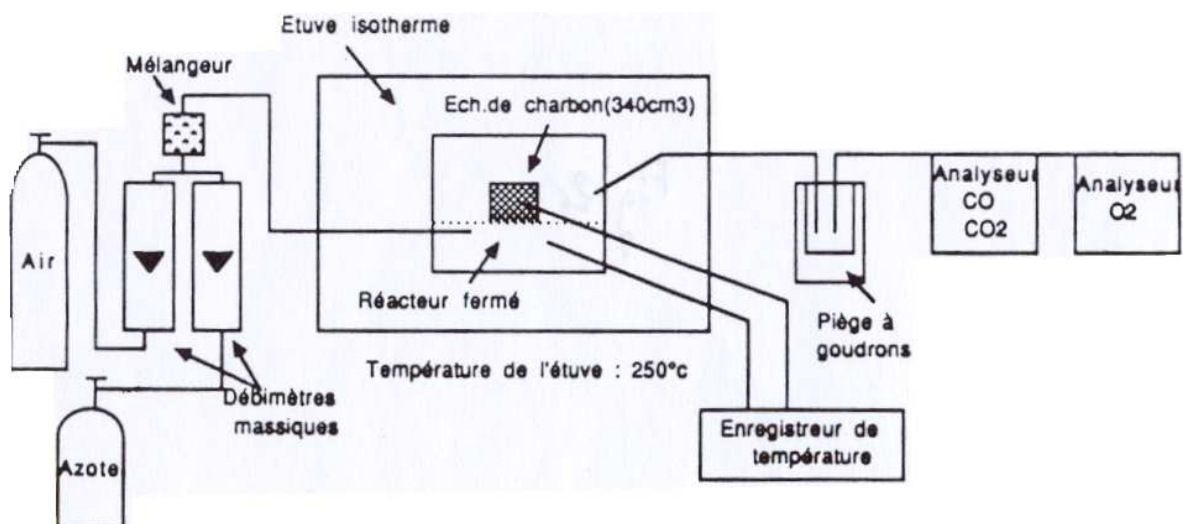
L'introduction de gaz inerte (azote, CO₂,...) en quantité suffisante dans une enceinte à protéger (silo, trémie, réservoir, etc...) doit permettre de ramener la concentration d'oxygène à un niveau suffisamment bas pour que l'auto-échauffement du mélange ne soit plus possible ou éventuellement en cas d'auto-échauffement, la température maximale atteinte ne dépasse pas la limite de décomposition du produit et/ou la température d'auto-inflammation d'un nuage de poussières au contact du dépôt (température généralement comprise entre 200°C et 300°C).

Il est rarement nécessaire de remplacer tout l'air du mélange par le gaz inerte. L'objectif est alors de déterminer la concentration en oxygène pour laquelle l'auto-échauffement est suffisamment ralenti.

Dans ce but, l'INERIS a conçu un dispositif expérimental pour étudier l'influence de la concentration d'oxygène sur la relation température critique d'auto-inflammation – volume de stockage.

Le schéma de l'appareillage est présenté dans la Figure 20.

Figure 20 : Dispositif expérimental de l'étuve isotherme appauvrie en oxygène



Le principe d'essai est identique à celui de l'étuve isotherme sauf que l'échantillon est placé dans un réacteur fermé dans une atmosphère contrôlée. Les gaz dégagés (CO, CO₂, O₂) sont analysés en continu.

On détermine, alors, deux paramètres :

- la température critique d'auto-échauffement,
- la température maximale atteinte dans l'échantillon,

en fonction de la concentration d'oxygène dans le réacteur et du volume de l'échantillon.

La vitesse d'oxydation et donc la vitesse de dégagement de chaleur est directement liée à la concentration d'oxygène dans l'atmosphère.

Lorsque l'atmosphère est appauvrie en oxygène, la vitesse d'oxydation diminue dans des proportions, pas forcément connues à l'avance. La diminution de vitesse a deux conséquences :

- pour une dimension de stockage donnée, la température critique d'auto-échauffement augmente. Les essais sur des volumes de plusieurs dizaines de cm³ ont montré que la variation de la température critique était relativement faible (une dizaine de °C dans le cas du charbon pulvérisé),
- la température maximale atteinte diminue notablement.

4.3 ETUDE DE CAS

Nous nous proposons d'illustrer, par deux cas généraux, la méthode d'application pour déterminer si un stockage de produit solide combustible peut être sujet au phénomène d'auto-échauffement.

Deux cas génériques peuvent se présenter :

- Un produit froid stocké dans une ambiance chaude (par exemple un dépôt de poussière dans un séchoir),
- Un produit chaud stocké dans une ambiance froide (par exemple le stockage d'un produit chaud en silo).

Pour chaque cas, la méthodologie générale pour déterminer les risques d'auto-échauffement peut se résumer en trois étapes :

1. Déterminer les températures critiques des petits volumes par des essais en étuve isotherme,
2. Déterminer les constantes M et N par régression linéaire de la formule de la théorie de FRANCK-KAMENETSKII.. Des considérations fondées sur la théorie de KAMENETSKII et relatives à la production et à la dissipation de chaleur au sein d'un corps amènent à l'équation suivante qui permet de déterminer les paramètres critiques séparant le domaine de sécurité du domaine de danger :

$$\ln\left(\delta c \cdot \frac{T_c^2}{rc^2}\right) = M - \frac{N}{T_c}$$

3. Ces coefficients M et N permettent le calcul des rayons critiques des installations de stockage à taille réelle, pour une température déterminée. Ce calcul d'extrapolation fait appel, entre autres, à l'hypothèse d'une libre diffusion de l'oxygène de l'air dans le dépôt et que l'échange thermique dans le matériau s'effectue par conduction.

4.3.1 PRODUIT FROID STOCKE DANS UNE AMBIANCE CHAUDE

Nous proposons de présenter un exemple de cas présenté par THORNE / BEEVER et BOWES / CAMERON dont les articles sont référencés en bibliographie [16],[17]

Du charbon actif stocké en sac de papier de 25 kg a pris feu dans un cargo naviguant dans les eaux tropicales. Les quantités totales stockées étaient de l'ordre de 4 à 14 tonnes. Les incendies ont été découverts 3 à 4 semaines après stockage. Nous proposons d'appliquer la méthodologie précédente pour évaluer le risque d'auto-échauffement.

4.3.1.1 ESSAIS EN LABORATOIRE

Des essais en étuve isotherme dans des cubes de dimension (arête) comprises entre 1,2 et 30,5 cm ont donné les résultats suivants :

| Demi-arête (cm) | Température critique (°C) |
|-----------------|---------------------------|
| 1,2 | 144 |
| 2,4 | 128 |
| 3,5 | 114 |
| 7,1 | 95 |
| 30,5 | 60 |

Tableau 10 : Résultats des essais en étuve isotherme en laboratoire

4.3.1.2 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE LA DROITE LINEAIRE

A partir des données du tableau précédent, nous calculons les valeurs du tableau suivant :

| Demi-arête (cm) | Température critique (°C) | $\ln [\delta_c \cdot (T_c^2/r^2)]$ | $1000/T_c$ |
|-----------------|---------------------------|------------------------------------|------------|
| 1,2 | 144 | 22 | 2,4 |
| 2,4 | 128 | 20,4 | 2,49 |
| 3,5 | 114 | 19,6 | 2,58 |
| 7,1 | 95 | 18,1 | 2,72 |
| 30,5 | 60 | 15,2 | 3,00 |

Tableau 11 : Calculs de détermination de la droite linéaire

Les essais en laboratoire ont été réalisés dans des récipients cubiques, la valeur de δ_c prise est égale à 2,6.

A partir du Tableau 11, et par régression linéaire, l'équation de la droite est de la forme :

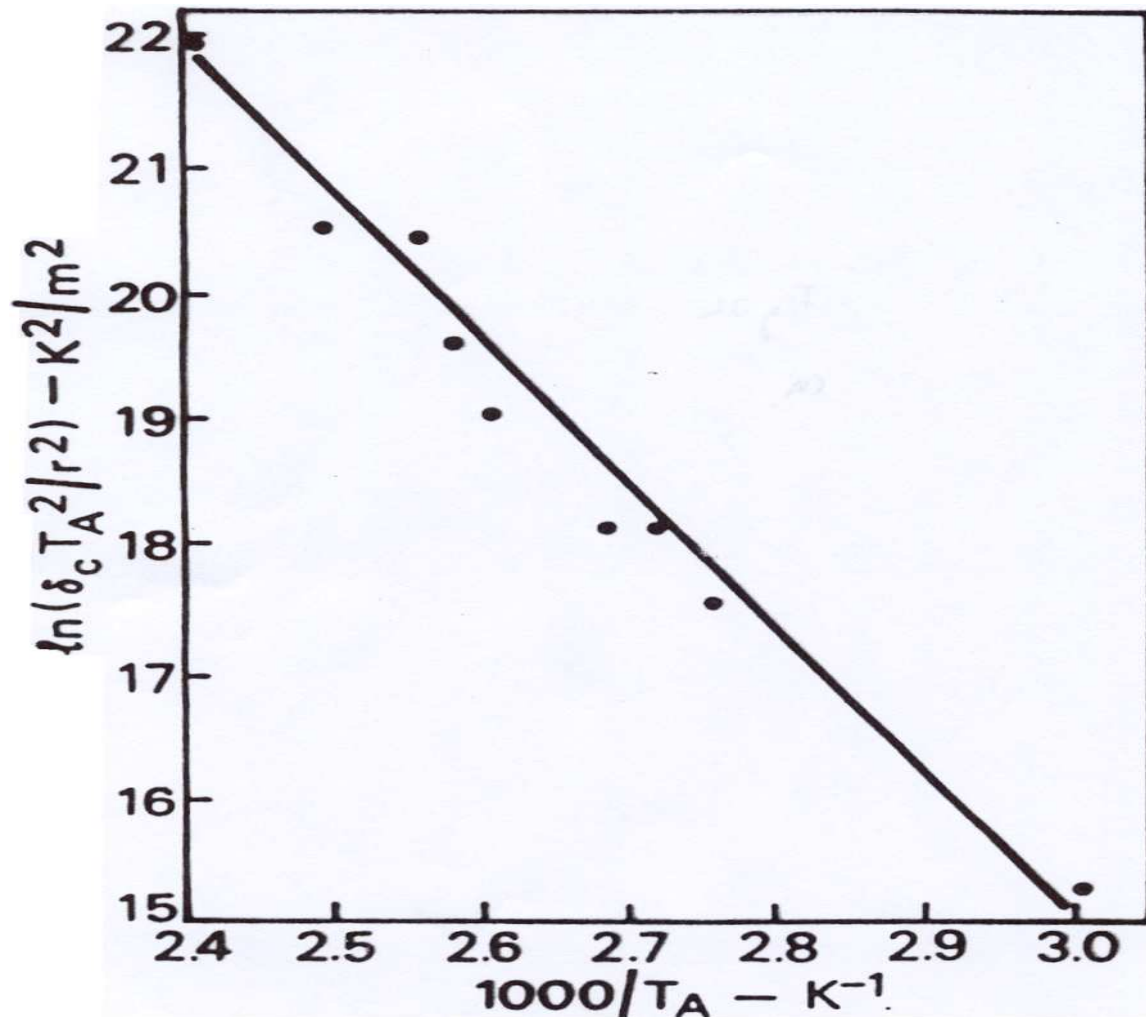
$$\ln\left(\delta_c \cdot \frac{Ta^2}{rc^2}\right) = 49,718 - \frac{11670}{T_c}$$

ou bien

$$r_c = \delta_c^{0,5} Ta \cdot 1,6 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(5836/Ta)$$

La figure suivante présente la courbe de régression linéaire du charbon actif.

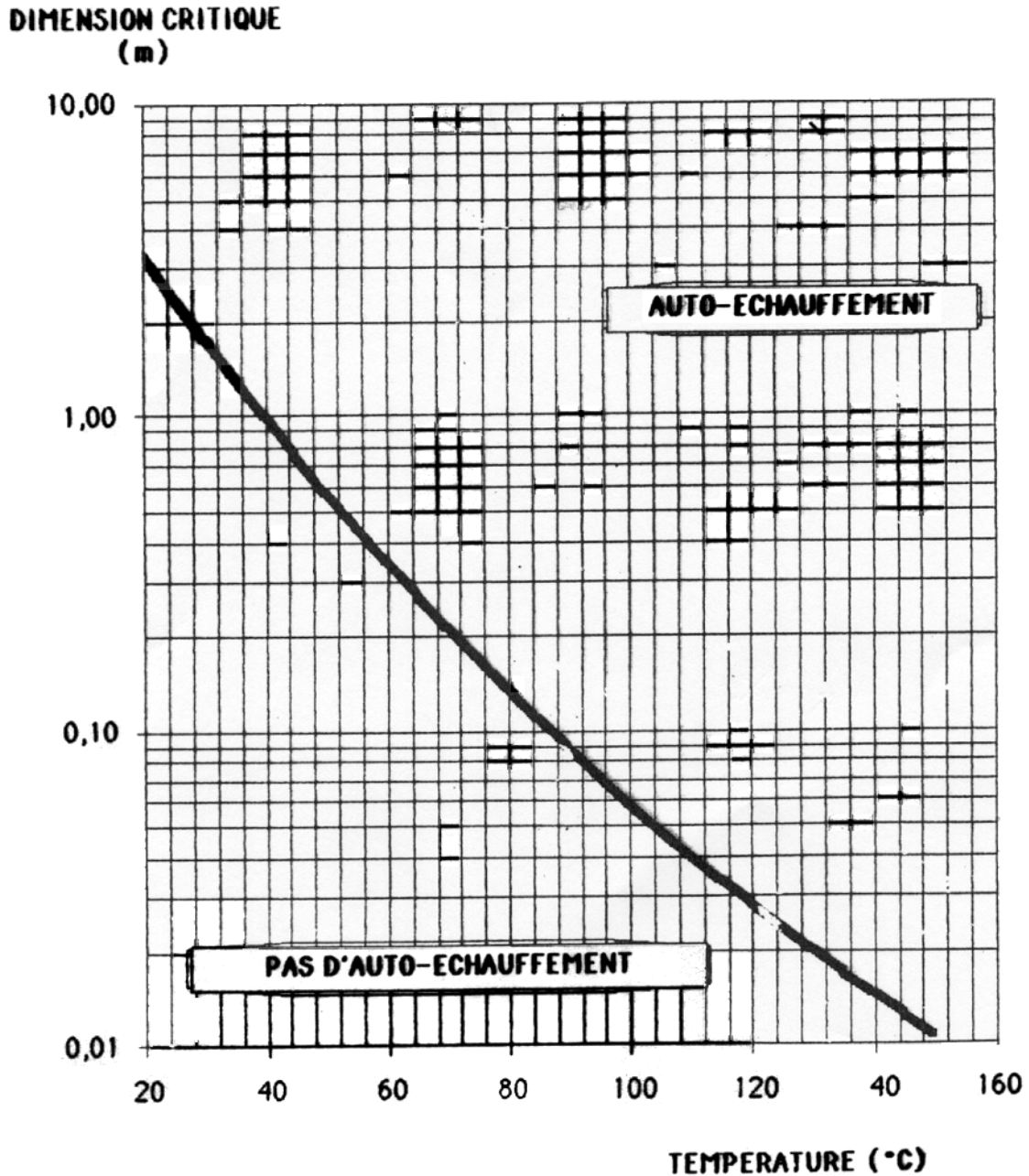
Figure 21 : Courbe de régression linéaire (charbon actif)



L'équation précédente peut être directement utilisée pour calculer les dimensions critiques pour différentes températures ambiantes de stockage du produit.

La Figure 22 présente l'extrapolation de l'épaisseur critique en fonction de la température (charbon actif).

Figure 22 : Extrapolation de l'épaisseur critique en fonction de la température (charbon actif)



4.3.1.3 EXTRAPOLATION AU CAS REEL

On peut estimer que la température ambiante dans les cargos était de l'ordre de 29 à 38°C pendant plusieurs semaines.

En insérant ces valeurs dans l'équation précédente avec $\delta c = 2,6$, on trouve des dimensions critiques de 1,1 à 1,9 m.

En supposant que les sacs de charbon actif étaient empilés les uns sur les autres, les 4 à 14 tonnes (masse volumique de 370 kg/m³) formaient un cube de dimension approximative comprise entre 1,1 et 1,7 m (valeurs très proches des dimensions critiques calculées).

En conclusion, pour réduire le risque d'auto-échauffement de ce stockage de charbon actif, il est conseillé d'emballer le charbon actif dans des sacs en polyéthylène étanches à l'air et de réaliser plusieurs stockages de plus petites dimensions.

4.3.2 PRODUIT CHAUD STOCKE DANS UNE AMBIANCE FROIDE

Nous proposons de présenter un exemple de cas présenté par BOWES - THOMAS dont l'article est référencé en bibliographie ^{[18],[19]}

Une société se propose de fabriquer des levures et de les stocker à l'état solide combustible dans des trémies. On suggère la construction d'une trémie de 135 tonnes (6 m de diamètre et 10 m de hauteur).

La température de stockage des levures varie entre 70 et 90°C.

La méthodologie précédente permet de déterminer s'il existe un risque d'auto-échauffement des levures pendant la période prévue de stockage. Nous nous proposons d'appliquer cette méthodologie pour déterminer le risque d'auto-échauffement.

4.3.2.1 ESSAIS EN LABORATOIRE

Des essais en étuve isotherme dans des cubes de dimension (arête) comprises entre 5 cm et 30 cm ont donné les résultats suivants :

| Demi-arête (cm) | Température critique (°C) |
|-----------------|---------------------------|
| 2,5 | 167 |
| 5 | 150 |
| 15 | 127 |

Tableau 12 : Résultats des essais en étuve isotherme en laboratoire

4.3.2.2 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE LA DROITE LINEAIRE

A partir des données du tableau précédent, nous calculons les valeurs du tableau suivant :

| Demi-arête (cm) | Température critique (°C) | $\ln [\delta_c \cdot (T_c^2/r^2)]$ | $1000/T_c$ |
|-----------------|---------------------------|------------------------------------|------------|
| 2,5 | 167 | 19,5 | 2,3 |
| 5 | 150 | 18 | 2,4 |
| 15 | 127 | 15,7 | 2,5 |

Tableau 13 : Calculs de détermination de la droite linéaire

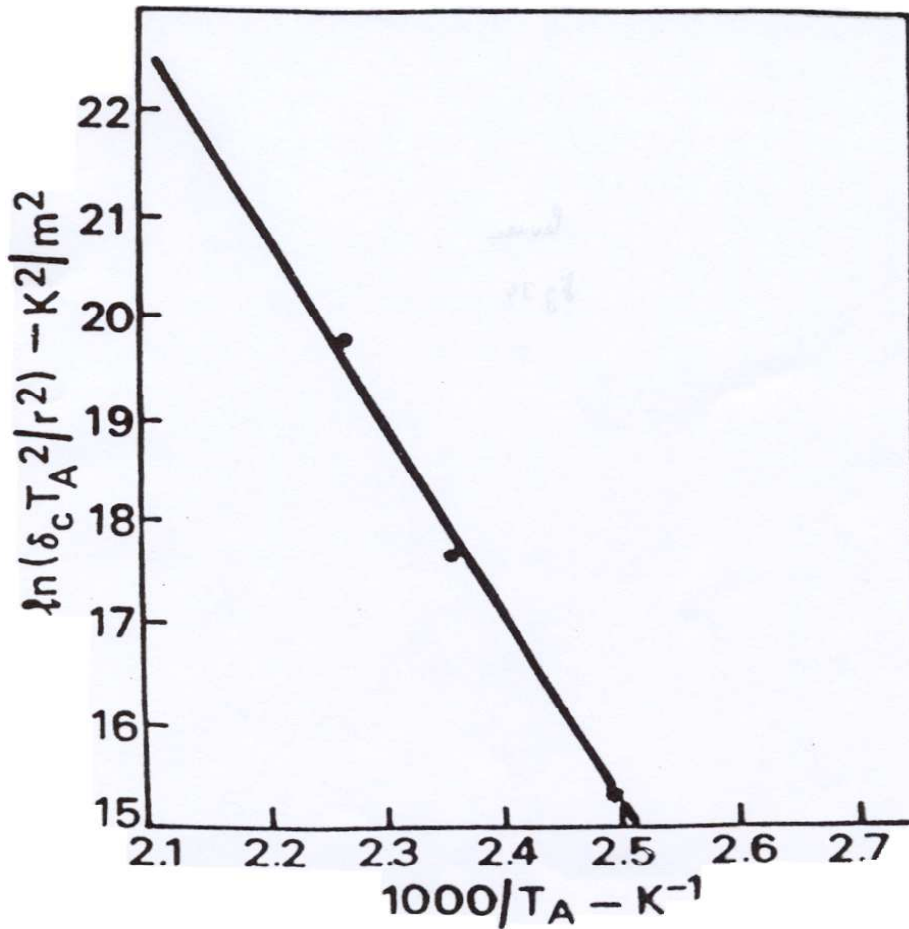
Les essais en laboratoire ont été réalisés dans des récipients cubiques, la valeur de δ_c prise est égale à 2,6.

A partir du Tableau 13, et par régression linéaire, l'équation de la droite est de la forme :

$$\ln\left(\sigma_c \cdot \frac{Ta^2}{rc^2}\right) = 58,02 - \frac{16507}{T_c}$$

La Figure 23 présente la courbe de régression linéaire de la levure solide combustible.

Figure 23 : Courbe de régression linéaire (levure solide combustible)

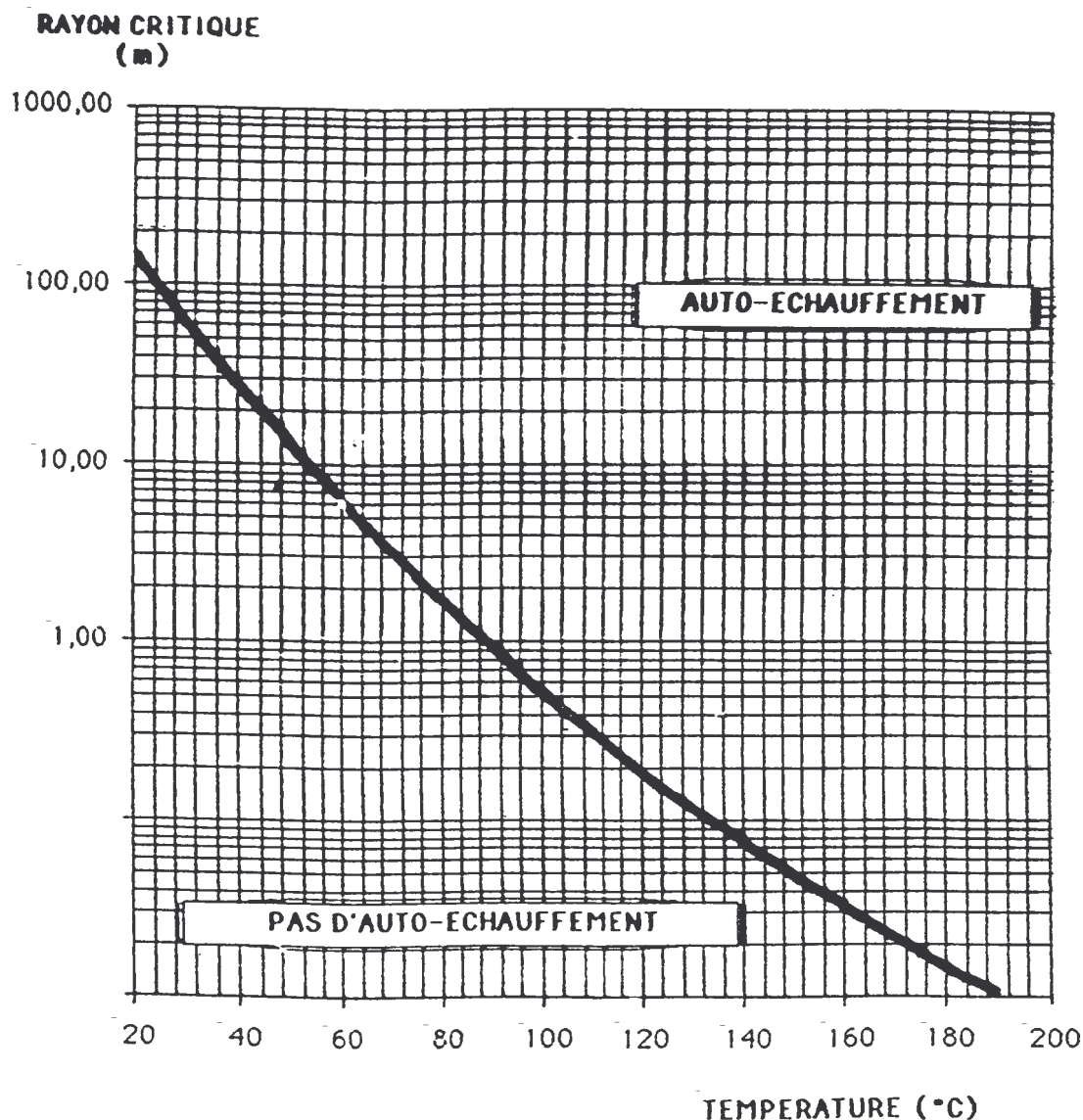


L'équation précédente peut être directement utilisée pour calculer les dimensions critiques pour différentes températures ambiantes de stockage du produit.

Par exemple, pour une température ambiante de 25°C, pour une température de la levure de 25°C, la dimension critique est $r_c = 128$ m.

La figure à suivre présente l'extrapolation de l'épaisseur critique en fonction de la température (levure solide combustible).

Figure 24 : Extrapolation de l'épaisseur critique en fonction de la température (levure solide combustible)



4.3.2.3 EXTRAPOLATION AU CAS REEL

Les calculs précédents permettent de déterminer les dimensions critiques pour un produit chaud stocké dans une ambiance chaude. Or, notre exemple concerne le stockage de levures solides combustibles froides dans une ambiance chaude.

Ainsi, pour pouvoir calculer les dimensions critiques pour un produit stocké chaud, on calcule le paramètre θ_0 , selon la relation de Thomas :

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_s^2}(T_a - T_s)$$

Ta : Température ambiante,

Ts : Température de stockage.

Ainsi, l'équation devient :

Réf. : INERIS – DRA – 46055 – autoechauffement.doc

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale.

$$\ln\left(\sigma_c \cdot \frac{T_s^2}{rc^2}\right) = 58,02 - \frac{16507}{T_s}$$

Le Tableau 14 donne différents rayons critiques pour différentes températures de la levure.

| <i>Température de la levure</i> | θ_0 | δc | <i>Rayon critique (m)</i> |
|---------------------------------|-------------|-------------|---------------------------|
| 90°C | -8,1 | 16 | 2,5 |
| 80°C | -7,3 | 15,5 | 5 |
| 70°C | -6,3 | 14,8 | 9,5 |

Tableau 14 : Rayons critiques d'un stockage de levures froides stockées dans une ambiance froide

En conclusion, la valeur de la dimension critique pour une levure stockée à 90°C est très proche de celle du diamètre prévu (6 m). Le risque d'auto-échauffement est suffisamment élevé pour envisager des mesures de prévention et de protection.

5. MESURES DE PREVENTION ET DE PROTECTION

Ce chapitre présente quelques réflexions permettant, dans une approche générale, de limiter les risques liés à l'auto-échauffement. Les paragraphes suivants ne constituent cependant pas un guide exhaustif des mesures à respecter en vue d'éliminer toutes les situations dangereuses dans un cas particulier.

Il s'agit donc exclusivement de présenter quelques mesures de prévention basées sur les limitations de la température, des hauteurs de stockage, des entrées d'air, couplées aux mesures de détection précoce des phénomènes d'auto-échauffements, qui permettent globalement de minimiser le risque.^{[19],[20],[21]}

5.1 ORGANISATION DU STOCKAGE SUR PARC OU SOUS HANGAR

Ces types de stockage comprennent tous les stockages à l'air libre, c'est-à-dire la mise en tas que ce soit à l'extérieur, entre murs. Du fait de leur volume et des durées de stockage importantes, ces stockages peuvent présenter des risques d'auto-échauffement.

Il importe de choisir des surfaces de stockage suffisantes pour être scindées en plusieurs aires et prévues pour y installer le matériel nécessaire à la manutention du produit, à sa surveillance et aux interventions éventuelles. On tiendra compte du fait que la matière n'est pas uniquement stockée mais doit être reprise pour son utilisation finale.

La surface de stockage elle-même sera préparée de façon à être :

- plane et exempte de bosses : une couche de base bien constituée évite des pertes de produit à la reprise et évite des surprises lorsque l'aire de stockage est utilisée pour d'autres types de produits. Des aires peu onéreuses peuvent être constituées en compactant une couche de ternaire (agrégats de sable et gravillons). Le stockage doit être effectué sur des surfaces propres sans produit résiduel (d'une précédente opération de stockage) ;
- drainée pour éviter les accumulations ainsi que les remontées d'eau,
- propre et en particulier, exempte de débris végétaux qui, en fermentant, dégagent de la chaleur risquant de s'accumuler dans le tas et conduisant à un accroissement de température,
- étanche à l'air : il ne sert à rien d'isoler les parois du stockage si l'air peut passer par le sol ce qui peut être le cas si le sol est en mâchefer grossier non tassé, ou s'il existe de grosses canalisations de drainage,
- suffisamment vaste pour stocker en tas séparés les diverses qualités de produits et permettre des étalements en cas d'échauffement. En principe, les stockages doivent de préférence être accessibles sur tous leurs côtés afin de faciliter l'intervention d'engins de manutention ou d'extinction en cas d'incident.

L'emplacement de stockage devra être alimenté en électricité pour permettre l'éclairage, l'alimentation des diverses machines et utilités. Une alimentation en eau permettra d'assurer le refroidissement, le cas échéant du produit (si compatibilité en fonction de la nature du produit) en cours d'échauffement. Les canaux d'évacuation d'eaux résiduelles revêtus de produits seront proscrits car ils peuvent jouer le rôle de cheminées et faciliter, dans certains cas, l'écoulement d'air par tirage naturel dans le tas avec risque d'amorçage d'auto-échauffement.

Les stockages seront homogènes et constitués rapidement. On évitera de stocker du produit frais sur un tas ancien car la surface du produit frais est en pleine période de réactivité avec l'oxygène et à l'interface du produit frais/produit stocké depuis un certain temps, il risque d'être soumis à :

- un surcroît de chaleur,
- un surcroît d'air avec effet de cheminée dû au gradient de température entre les deux couches et ce, d'autant plus que la couche ancienne absorbe moins l'oxygène.

Le mélange de divers arrivages sera évité car les produits peuvent être de qualité et de granulométrie différentes. Le risque d'auto-échauffement encouru est en effet lié au produit le plus sensible à l'oxydation.

La qualité des produits doit être connue et en particulier sa réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Les divers essais de laboratoire que nous avons mentionnés précédemment sont en général suffisants pour avoir une bonne idée du comportement à l'auto-échauffement des produits. L'expérience en ce domaine est primordiale car elle permet, par des comparaisons, d'évaluer à priori, le comportement d'un produit jusque là inconnu de l'utilisateur.

Le stockage sera organisé de façon à utiliser les produits le plus possible dans l'ordre de leur date d'arrivée (« premier arrivé, premier utilisé »).

Si cela est possible, il est préférable de réaliser le stockage en tas trapézoïdaux et de séparer les produits en fonction de leur granulométrie et de leur réactivité.

5.1.1 RECOMMANDATIONS SPECIFIQUES AU STOCKAGE SUR PARC

L'importance du stockage est déterminée par les besoins de l'entreprise. Pour ne pas utiliser de surfaces trop grandes, il est nécessaire de déstocker le plus rapidement possible. La mise en stock peut être effectuée par des convoyeurs sur rails, par des bandes ou par des engins sur pneus : le choix du moyen est fonction de la géométrie à donner au tas et du tassement souhaité. Le transport par bandes avec de faibles chutes au moment du déversement est celui qui dégrade le moins la granulométrie. Le convoyeur à rails est une solution robuste mais la granulométrie du produit en est d'avantage affectée. Les engins sur pneus se prêtent bien à des géométries variables mais ils consomment beaucoup d'énergie.

Pour éviter de briser le produit, de former des fines poussières et ainsi de modifier les répartitions granulométriques, les hauteurs de chute des produits seront limitées ($h < 2$ m).

Deux méthodes de stockage sont généralement utilisées :

1. Soit la constitution de tas aérés : ce type de stockage est valable pour les grains et les criblés. Les tas seront orientés perpendiculairement aux vents dominants ; ils ne seront pas entourés de murs mais pourront être recouverts par une toiture de hangar. Leur hauteur restera modérée 5 à 6 m pour les grains, 8 à 10 m pour les criblés.

En aérant, la vitesse d'augmentation augmente mais l'aération permet également d'évacuer les calories dégagées par la réaction, ce qui évite l'augmentation de la température du stockage.

2. Soit la constitution de tas bien tassés pour éviter au maximum la circulation d'air et les phénomènes d'oxydation. En outre, les tas seront placés de manière à présenter leur plus petite face aux vents dominants, éventuellement, seule cette face sera tassée et servira de protection. Et, comme indiqué précédemment, une attention particulière sur une préparation adéquate du sol devra être de vigueur. Ce type de stockage est utilisé de préférence pour constituer des réserves de sécurité ou lors de l'utilisation de produits très oxydables.

Les couches de 0,6 m à 1 m d'épaisseur sont tassées : cette méthode qui provoque une réduction granulométrique est réservée aux fines et aux touts venants pour lesquels les variations des dimensions ne perturbent pas l'utilisation intérieure. Pour éviter la ségrégation granulométrique des produits classés, les déversements seront réalisés à faible hauteur (< 2 m).

Les effets de cheminées devront être évités dans la mesure du possible : l'effet de cheminée consiste en la circulation d'une colonne d'air sous l'effet d'un gradient thermique à l'intérieur d'un stockage.

La hauteur de l'enceinte a une forte importance : au dessous de 4 m, l'effet de cheminée reste suffisamment faible lorsque les températures de stockage sont voisines des températures ambiantes. En outre, le sommet du tas sera arasé pour éviter la perméabilité des pointes et réduire la hauteur du tas.

Des tas de grande surface au sol seront préférés aux tas de grandes hauteurs. Par ailleurs, la méthode d'entassement par petit tas pour obtenir un stockage important de forme trapézoïdale est efficace pour réduire l'auto-inflammation.

Des protections peuvent être placées dans les zones sensibles aux vents : il peut s'agir par exemple d'un mur. Il est également possible de ne protéger qu'une partie du stockage (le haut ou le bas), de manière à laisser l'air libre qu'une hauteur de 2 à 3 m pour laquelle l'effet de cheminée est réduit.

L'emploi de solutions de certains produits tensio-actifs ou de sels (NaCl, CaCl,...) permet de maintenir une couche d'eau autour du produit en évitant ainsi l'accès de l'air, donc l'oxydation. La présence de tels additifs peut entraîner des contraintes, notamment dans la libération de gaz toxiques lors d'un processus éventuel d'auto-inflammation : leur usage est devenu rare. Par contre, leur emploi par pulvérisation à la surface du tas est encore employé à ce jour.

Eventuellement, il est possible de constituer à la surface du tas un revêtement étanche. Une attention particulière sera alors portée sur les contraintes de création d'effets de cheminée : toute discontinuité du revêtement peut en effet conduire à une circulation d'air et à une accumulation locale de calories favorisée en plus par le confinement du tas.

Certains signes extérieurs de détection de feu ne pourront être utilisés : par exemple, des dégagements odorants ou de légères fumées ou des modifications de la couleur du stockage (détection par blanchissement du tas). En outre, le responsable du stockage aura des difficultés à placer des sondes de température. On ne devra en aucun cas relâcher la surveillance du seul fait que l'on a placé une protection.

Le déstockage utilise les mêmes types d'appareils que le stockage mais la différence essentielle est l'emploi de trémies réceptrices.

5.1.2 RECOMMANDATIONS SPECIFIQUES AU STOCKAGE SOUS HANGAR

Le stockage sera situé dans des endroits à température non élevée, par exemple éloigné des tuyauteries de vapeur d'eau, des tubes échangeurs de chaleur, des fours, de la cheminée, des réservoirs d'eau chaude, des tubes d'eau résiduaux, des endroits où sont posés des tubes métalliques, des piliers des transporteurs, des pieds d'ossatures métalliques et des endroits où le vent peut provoquer des courants de convection.

Pour un stockage d'assez longue durée, une étanchéité de la surface sera envisagée (tel qu'une couverture de matière plastique ou un revêtement de résine à la surface de la zone supérieure). Parallèlement, une substitution de l'air par des gaz inertes est envisageable (N_2 , CO_2).

Une attention particulière sera portée aux particules qui sont restées collées sur les diverses parois en contact avec le produit frais : ces particules en tas peuvent être en état de pré-inflammation. Il est indispensable de les éliminer avant de remettre du produit frais et de créer des surfaces qui limitent ces adhérences.

5.1.3 ORGANISATION DU STOCKAGE SOUS ENCEINTE FERMEE

Une enceinte fermée (soute, silo, trémie) comprend un toit et un sol étanche à l'eau et plus ou moins à l'air. Une soute est un réservoir en partie enterrée, elle est souvent largement ouverte à l'air. Un silo est un réservoir à parois entièrement aériennes dont le fond peut être le sol, par nature il est assez étanche à l'air. Une trémie est le réservoir d'alimentation d'un générateur ou d'un broyeur.

De telles enceintes pourraient être envisagées parfaitement étanches donc sans risque de circulation d'air dans le matériau stocké. De plus, les stocks tournants, même dans leur période d'inactivité, ne sont pas totalement étanches, de même que les stocks de réserve à prélèvements intermittents qui conduisent à des entrées d'air. L'oxydation peut débuter dans une zone réduite et devenir alors l'amorce d'un feu particulièrement, lorsque du produit récemment introduit est mis en contact de produit plus ancien.

En cours d'utilisation, une attention sera portée aux points suivants :

- faire tourner le stock régulièrement. Si on dispose de plusieurs enceintes, soit on les vide totalement en alternance et en fonction de la date remplissage soit, en fonction des besoins ou de leur taille, on les utilisera simultanément. Il est préférable d'utiliser le produit en fonction de son arrivée de manière à limiter son oxydation et d'autre part de faire fonctionner régulièrement la manutention pour la maintenir en bon état,
- au bon fonctionnement des drains,
- à la continuité de l'isolation thermique des conduites chaudes,
- à la formation d'éventuels points chauds grâce à des mesures de températures dans la masse du produit stocké,

Si l'installation doit être arrêtée durant un certain temps, une attention sera portée à ne pas laisser une enceinte partiellement vide. Elle sera soit vidée totalement, soit remplie totalement. Dans ce dernier cas, elle pourra être inertée à l'aide de CO₂ ou de N₂ ou mise sous surveillance effective (utilisation de sondes thermiques permettant de mesurer toute élévation de température, utilisation d'un relevé régulier du taux d'oxyde de carbone dans l'air situé immédiatement au-dessus du produit), ceci de façon à pouvoir intervenir rapidement aux premiers signes de risque. L'oxyde de carbone est toxique pour l'homme et que toute intervention à l'intérieur des enceintes demande des précautions.

Les périodes d'arrêt seront utilisées pour curer les zones mortes où des accumulations éventuelles ont eu lieu.

Pour éviter les phénomènes d'auto-échauffement dans des enceintes fermées, les précautions suivantes devront être prises dès la conception :

- les enceintes seront réalisées en matériau ininflammable,
- les parois des silos et trémies devront être dessinées et traitées pour permettre un bon glissement du matériau stocké. L'extraction sera large afin d'éviter toute accumulation locale au cours d'une vidange. De plus, une attention sera portée aux zones mortes que constituent les talus d'éboulement avec les fonds plats ou avec les angles des parois verticales,
- les systèmes de drainage et d'épuisement de l'eau ne devront pas permettre d'entrées d'air,
- l'étanchéité devra être suffisante pour éviter la traversée par des courants d'air et ne pas disperser des poussières dans les zones avoisinantes,
- par contre, la partie supérieure sera convenablement ventilée pour empêcher l'accumulation de gaz combustible (méthane ou oxyde de carbone),
- une ouverture de secours ou un système de vidange d'urgence sera prévu de façon à pouvoir vidanger l'installation et éventuellement traiter le produit chaud,
- lors du remplissage, le produit ne sera pas tombé de trop haut pour éviter la cassure de morceaux et la formation de nuage poussières,
- les parois aériennes seront protégées contre tout échauffement externe (foyer, soleil...). Les appareils seront placés de préférence dans des locaux frais et ventilés ou à l'air libre,

Réf. : INERIS – DRA – 46055 – autoechauffement.doc

Le présent document forme un ensemble indissociable. Il ne peut être utilisé que de manière intégrale.

-
- s'il n'est pas possible d'éviter totalement les rayonnements de chaleur, toute conduite de liquides chauds traversant l'intérieur de l'enceinte devra être calorifugée. On évitera que le produit les recouvre et il conviendra d'être particulièrement attentif à placer les serpentins de réchauffage protégeant une pointe de reprise contre le gel à l'extérieur de la paroi ou à défaut, de les calorifuger mais sans jamais les noyer dans la masse,
 - les trémies des chaudières seront isolées de la soute ou du silo d'alimentation de façon à éviter les remontées éventuelles de feu jusqu'au dispositif de stockage,
 - les éventuelles poussières de produit au niveau du ciel de l'enceinte seront aspirées,
 - si l'enceinte doit subir des réparations, elle doit, avant toute intervention, être vidée totalement et nettoyée.

5.1.4 SURVEILLANCE ET DETECTION DES ECHAUFFEMENTS

5.1.4.1 SURVEILLANCE DES STOCKAGES SUR PARC OU SOUS HANGAR

Le personnel sera formé à la surveillance du parc, les consignes de sécurité, les règles élémentaires d'attaque des feux seront affichées en permanence. Pour les mesures de surveillance, il est nécessaire de distinguer les stocks de courte durée pour lesquels le stockage et le déstockage ont lieu de façon répétée et les stocks de longue durée. Pour les premiers, des observations visuelles ou odorantes permettent de détecter un échauffement. Pour les seconds, des mesures de température en continu pourront être préconisées : les sondes de mesure de températures de l'ordre de 3 m de long seront fermées aux deux extrémités pour éviter des entrées d'eau ou de poussières. Ils seront placés au niveau des pentes, dans les arêtes et sur les surfaces des tas.

La surveillance d'auto-échauffement de stockage peut se baser sur plusieurs indices de détection :

- Indices visuels :
 - des changements d'aspect d'un tas de produit peuvent indiquer une évolution des températures en son sein,
 - un tas qui fume indique un auto-échauffement,
 - des concrétions colorées à la surface du tas peuvent être aussi un indice d'auto-échauffement,
- Indices olfactifs :
 - des odeurs de goudrons indiquent au moins un échauffement local.

Cependant, la surveillance de phénomènes d'auto-échauffement doit se baser sur des moyens qui permettent un diagnostic plus fiable que les indices mentionnés ci-dessus. La surveillance d'une élévation thermique mesurée dans le tas s'effectue par des sondes de température placées à demeure. Il peut s'avérer nécessaire, en fonction du cas traité et du risque d'auto-échauffement, de suivre l'évolution de la température du stockage. Plusieurs moyens peuvent être utilisés pour des stockages soumis au risque d'auto-échauffement :

- soit l'utilisation d'un fer à béton enfoncé dans le tas. Retiré au moment du contrôle, il permet d'estimer sa température. Après la mesure, on le replace strictement au même endroit, ceci pour éviter la formation de cheminées d'appel d'air.
- soit, dans certains cas, l'utilisation de sonde de température permettant de réaliser la mesure des températures afin de connaître suffisamment tôt les risques induits,
- soit l'utilisation d'un tube fermé à une extrémité et contenant un liquide peu volatil qui est enfoncé à demeure dans le tas à une profondeur variable selon les produits : de 1 m à 2 m pour les produits très réactifs, de 2 m à 3 m pour les produits moyennement réactifs, et de 3 m à 4 m pour les produits à vieillissement lent.

La densité des sondes à prévoir est assez élevée selon le risque d'auto-échauffement du produit. Pour le charbon, par exemple, on peut placer une sonde toutes les 10 à 20 m² de surface de tas soit 60 à 80 sondes pour un tas de 1 500 tonnes dont la hauteur est de 5 à 6 m.

Pour les produits de conductivité thermique courante, les mesures sont à réaliser jusqu'à une profondeur de 3 à 4 m (zone non recouverte) en sondant tous les 20 à 40 m² au niveau des flancs et sur le sommet du tas dans l'axe central.

La mise en place d'une surveillance par un contrôle périodique des températures par une canne pyrométrique que l'on déplace dans le stockage, s'avère nécessaire pour la détection précoce d'un éventuel échauffement.

Les mesures sont à réaliser une fois par semaine lorsque la température est inférieure à 30 – 35 °C et plusieurs fois par semaine lorsque la température dépasse 35 °C.

Lorsque la température est supérieure à 60 °C des mesures de lutte doivent être envisagées.

5.1.4.2 SURVEILLANCE DES STOCKAGES SOUS ENCEINTE FERMEE

La prévention contre les risques d'auto-échauffement s'appuie également sur une surveillance adaptée du stockage sous enceinte fermée, qui décèlera les premiers signes de ces phénomènes et permettra de prendre les mesures appropriées face à ceux-ci.

La surveillance des stockages sous enceinte fermée est fonction du risque d'auto-échauffement.

Néanmoins, on note que les produits solides combustibles sont de bons isolants thermiques et on doit se méfier de l'homogénéité dans l'enceinte. Un point chaud (> 200°C) n'est pas forcément détecté par un thermocouple placé 50 cm plus loin.

La surveillance des stockages sous enceinte fermée portera sur les points suivants :

- **Les endroits critiques** : ce sont tous les endroits où une rentrée d'air (surface du tas, prise d'air telle que la sortie gravitaire, la trappe de remplissage, le reniflard, l'orifice de drainage, regards...) peut avoir lieu. Plus précisément, les zones à risque se trouvent à une distance de 1 à 2 m de cette rentrée d'air, là où les calories dues à l'oxydation peuvent s'accumuler à cause des faibles transferts de chaleur à l'intérieur d'une masse de produit. On remarque en particulier que le point le plus sensible pour l'auto-échauffement est le point le plus proche de la rentrée d'air et le plus isolé thermiquement (centre de sphère inscrite). Les mesures de prévention contre les phénomènes d'auto-échauffement consistent à suivre l'évolution de la température des produits tout au long du stockage par un contrôle permanent au moyen de systèmes de sondes thermiques, ce qui permet de détecter à temps les montées de température anormales et d'intervenir de façon appropriée. Il est généralement convenu d'installer au minimum deux sondes : l'une dans le ciel du silo et l'autre au centre de la sphère inscrite dans le bas du silo. Pour éviter l'une des principales sources d'inflammation dans un silo, à savoir l'auto-échauffement d'un dépôt, il faut limiter au maximum les entrées d'air dans le bas du silo. Pour cela, il est souhaitable qu'une trappe guillotine soit en place en sortie du silo. Cette trappe sera tirée lors des arrêts.
- **Une surveillance des températures** dans l'enceinte est nécessaire dès que les volumes dépassent 10 m³ ou que les épaisseurs sont supérieures à 2 m : cette surveillance est réalisée par des sondes placées dans les endroits critiques Leur information peut être transmise dans la salle de contrôle. Le relevé des températures doit être périodique avec un dispositif de déclenchement d'alarme en cas de dépassement d'un seuil prédéterminé. Les mesures sur place ne doivent pas être négligées surtout lors de volumes importants où une sonde fixe est difficile à maintenir en place.
- **L'extérieur de l'enceinte** où une odeur de goudrons ou un dégagement de vapeur par un orifice ouvert est signe :
 - Pour une soude ou une trémie, qu'au moins un échauffement local est en cours,
 - Pour une trémie chaudière, qu'une remontée de fumées venant du foyer et traversant la couche de produit a lieu du fait d'un déséquilibre de la dynamique du foyer. Ce phénomène doit être combattu énergétiquement car il peut conduire à des remontées de feu en trémies qui peuvent être graves.

-
- **Une surveillance du ciel de l'enceinte** par mesure de l'oxyde de carbone grâce à un appareil infra-rouge. Pour être valable, la partie supérieure de l'enceinte doit être la plus étanche possible.

5.2 MOYENS DE LUTTE EN CAS D'AUTO-ECHAUFFEMENTS

5.2.1 LUTTE CONTRE UN ECHAUFFEMENT DE STOCKAGE

En cas de doute dans l'apparition d'un auto-échauffement de stockage en enceinte fermée ou non, les moyens de lutte contre l'auto-échauffement sont proposés ci-après :

- le moyen le plus radical est l'étalement du tas avec des engins mécaniques : il s'agit de retourner et d'étaler le produit sur une faible épaisseur (10 à 20 cm), puis de l'arroser pour le refroidir (disposer pour ce cas de surfaces libres permettant de récupérer les eaux d'extinction). Après refroidissement complet, le tas peut être reconstitué ;
- éventuellement, dans le cas de stockage en enceinte fermée, on peut agir sur la composition de l'oxygène par un balayage avec des gaz inertes (CO₂, N₂). Le gaz carbonique a l'avantage de se conserver facilement sans perte importante. Son usage est à proscrire totalement en cas de feu déclaré car il se forme, dans ce cas, de l'oxyde de carbone (CO) lui-même combustible. Quant à la vapeur d'eau, elle est à proscrire dans tous les cas. Une attaque directe à la lance est peu efficace : l'eau pulvérisée, pour sa plus grande part, ruisselle sur le produit, la petite quantité qui réussit à pénétrer est vaporisée et réagit avec le matériau contenant du carbone en formant du gaz à l'eau qui, au contact avec un air abondant, peut exploser par inflammation au contact de la matière en incandescence.
- en agissant sur la température : les gaz inertes sont utilisés liquéfiés, ce qui abaisse rapidement la température du tas qui s'ajoute à l'effet inertant. On veillera, avec l'azote liquide (- 196°C) à ne pas liquéfier l'oxygène (- 183°C) qui formerait avec les fines un mélange explosif (explosion thermique). Le gaz carbonique (- 78,5°C) est aussi largement utilisé, notamment à cause de sa facilité de stockage. L'injection d'azote liquide sera évitée due au fort risque de surpression suite à une vaporisation brutale du produit injecté.

Les mesures suivantes seront à éviter :

- Isoler l'enceinte sans surveiller le ciel : la surveillance consiste non seulement à mesurer les taux de gaz explosifs ou asphyxiants (CO) mais aussi à leur évacuation sans risque pour le personnel,
- Ouvrir tout en grand : c'est activer le feu par un effet de cheminée, un échauffement peut ainsi se transformer en un feu déclaré. Les dégagements gazeux doivent être maîtrisés et évacuer et l'arrivée d'agent oxydant évitée.

La lutte contre un début d'auto-échauffement ($T_p \cong 60 - 70^\circ\text{C}$) peut se réaliser par aération mécanique avec ou sans arrosage et étalement de la partie de stock échauffée.

5.2.2 LUTTE CONTRE UNE COMBUSTION VIVE

Si un l'auto-échauffement conduit à une combustion vive du produit, les moyens suivants seront déployés pour ne pas le transformer en accident :

- **L'inertage** : la seule injection possible dans ce cas est l'azote ou le dioxyde de carbone. A défaut d'installation d'injection d'azote existante, des piquages seront implantés le plus bas et le plus loin possible dans le stockage. Du fait de la basse température de l'azote, ce dernier refroidit le stockage et abaisse la pression partielle de l'oxygène (qui doit alors correspondre à une concentration d'oxygène inférieure à 2 %).

Le rôle d'un gaz inerte est de ralentir l'oxydation et d'arrêter la combustion.

En cas d'échauffement des produits combustibles, il convient de pouvoir inerte en premier lieu dans le ciel du silo puis dans la partie basse du silo. Des piquages devront être prévus à cet effet. A l'issue de la phase d'inerte, il convient de déstocker par circuit court le combustible et de l'épandre sur une aire extérieure pour extinction au cœur des produits brûlés.

- **L'étalement et le noyage** : si le stockage doit être restocké, cette solution est nécessaire pour pouvoir récupérer le maximum de produit. La partie du tas en feu est étalée en couche mince grâce à des engins de taille importante (bulldozer,...), puis on asperge cette couche soit à l'eau seule soit, pour mieux mouiller les grains, à l'eau contenant des tensio-actifs jusqu'à ce qu'on n'observe plus de dégagement de vapeurs ou de gaz. On maintient ensuite noyé jusqu'au refroidissement total du produit. En effet, le produit solide combustible ne peut être éteint de façon sûre que s'il est en couche mince (10 à 15 cm d'épaisseur). On évite ainsi l'accumulation des gaz et l'eau utilisée noie les grains en les éteignant et en les refroidissant efficacement. Le reste du tas est vérifié : si sa température dépasse 60 à 70°C, on l'étale également jusqu'à refroidissement complet. Les stockages voisins seront aussi vérifiés car ils peuvent être soumis au rayonnement thermique.

On n'oubliera pas que, lors de l'injection de N_2 ou de CO_2 , l'air va être chassé de la trémie chargée en CO ; ce gaz peut constituer un danger pour les personnes au sein et autour de la trémie.

Pour des trémies munies à leur partie supérieure d'une bande convoyeuse, il peut s'avérer nécessaire de protéger cette partie supérieure par une installation de pulvérisation d'eau.

Il faut prévoir la mise en place de bouches d'incendie (RIA) pour intervention en cas de feu déclaré (débit d'eau de l'ordre de 800 l/min).

Un accès tout autour du tas doit être prévu pour une éventuelle intervention rapide (pour déstockage et/ou lutte par arrosage).

6. CONCLUSION

L'objectif de ce document est de présenter une synthèse des connaissances sur les risques liés aux phénomènes d'auto-échauffement inhérents aux dépôts de matériaux solides combustibles.

Le phénomène d'auto-échauffement des matières solides combustibles est un sujet complexe à la fois sur l'aspect théorique et sur les mesures de détection et de prévention.

Cependant, l'utilisation des modèles mathématiques simples pour évaluer le phénomène d'auto-échauffement associée à la réalisation, à petite échelle, des essais de quantification peut permettre dans de nombreux cas d'établir des prévisions et de donner des règles de sécurité quant aux modalités de stockage des produits sujets à l'auto-échauffement.

Le rôle joué par différents facteurs sur la réactivité à l'oxydation chimique et biologique a été analysé, notamment l'effet de masse, de la température, du temps, de la teneur en oxygène de l'atmosphère et de l'humidité des produits. Certains essais permettent d'intégrer tous ces facteurs qui régissent les phénomènes d'auto-échauffement et de prendre en compte la complexité des phénomènes.

Une méthodologie générale d'évaluation des risques liés à la manipulation des produits solides combustibles a été développée. Le comportement de divers produits solides combustibles en analyse thermique, en calorimétrie et en étuve isotherme a permis de les classer par ordre de risque. La température critique d'auto-inflammation peut être déterminée et dépend surtout des facteurs géométriques tels que le volume et la surface de stockage.

Ce document indique également les mesures de prévention telles les mesures de détection et les conditions de stockage pouvant être envisagées.

7. BIBLIOGRAPHIE

Cette bibliographie est limitée à quelques références importantes sur le sujet de l'oxydation à basse température et l'auto-échauffement des matières solides combustibles.

- [1] BIA-Report, Staubexplosionen, 11/97,
- [2] Incendie des matériaux solides combustibles, CERCHAR, 1990 (R. Lödel, D. Carson, L. Malechaux),
- [3] Chemical Kinetics and reactivity 1958, Vol.11 (London : Pergamon Press),
- [4] Diffusion and heat transfer in chemical kinetics, FRANCK-KAMENETSKII D.A., 1969, Plenum Press,
- [5] Combust. Flame (**10** 341), Merzhanov A.G., 1966,
- [6] Combust. Flame (**21** 99), Thomas P.H., 1973,
- [7] Self heating and thermal ignition. A guide to its theory and application (ASTM STP 502, p56),
- [8] Self heating : evaluating and controlling the hazards », P.C. Bowes, Elsevier, 1984,
- [9] Auto-échauffement de matériaux solides combustibles (Etude bibliographique, INC-Rlo/IG, n°83-43.3111/1, CERCHAR, 1983),
- [10] Spontaneously Combustible Solids, Naval Surface Weapons Center (Dpt Transportations, May 1975, US Dpartment of Commerce),
- [11] Risques d'auto-échauffement de produits en vrac et poussières, Ulrich Krause (Berlin) & Werner Wildner (Hanau), TÜ Bd.41 (2000), Nr ½,
- [12] Approche du phénomène de la combustion spontanée, José Miguel Lacosta Berna, Mapfre Seguridad n°76, Cuarto Trimestre 1999),
- [13] Les explosions de poudres et incendies spontanés dans les industries agro-alimentaires, APRIA (association pour la promotion industrie agriculture), 1982,
- [14] Guide de la sécurité contre l'incendie et l'explosion, INERIS / Industrie du bois et de l'ameublement, R. Lödel, 1997,
- [15] Inflammation spontanée des poussières, D. CARSON, R. LÖDEL, Face au risque n°320, Février 1996,
- [16] Isothermal methods for assessing combustibles powders. Part 1 – Theoretical and experimental approach fire research station, Thorne – Beaver, CP5/82,
- [17] Self-heating and ignition of chemically activated carbon, Bowes - Cameron, Journal of applied and BIOTechnology, 1971, vol. 21, p 244,
- [18] Ignition and extinction phenomena accompanying oxygen dependent, Self Heating of porous solids combustion and flame, Bowes - Thomas, 1966, 10, p 221,

[19] Les phénomènes d'auto-échauffement des charbons et les règles de leur stockage,

R. Chauvin (CERCHAR),

[20] Prescriptions de sécurité et autres précautions à prendre au cours du chargement, du transport et du déchargement de cargaisons de charbon, Transport Canada,

[21] Extinguish smouldering fires in silos, VTT Building Technology, Technical Research Centre of Finland, 1988.

8. LISTE DES ANNEXES

| Repère | Désignation précise | Nb pages |
|---------------|---|-----------------|
| 1 | Lexique | 2 |
| 2 | Accidents dus à un auto-échauffement de matières solides combustibles (ARIA / SEI / MATE) | 6 |
| 3 | Exemples d'oxydation de certains corps | 8 |

ANNEXE 1 :

LEXIQUE

Ce lexique définit les principaux termes utilisés dans ce document ou nécessaires à sa compréhension. Les termes sont classés par ordre alphabétique :

| | |
|-------------------------------|---|
| Anti-oxydant | Agent qui ralentit la vitesse de réaction avec l'oxygène. |
| Atmosphère explosive (ATEX) | Mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, de vapeurs, de brouillards et de poussières, dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé (Directive 94/9/CE et décret 96-1010). |
| Auto-échauffement | Elévation de la température dans un dépôt sans apport de chaleur de l'extérieur. |
| Auto-inflammation | Auto-échauffement qui conduit à une inflammation. |
| Catalyseur | Réactif qui accélère la cinétique d'une réaction chimique et qui est régénérée à la fin de celle-ci (le catalyseur abaisse la barrière d'énergie d'activation). |
| Combustion | Fait, pour un combustible, de s'unir à un comburant (souvent l'oxygène), en dégageant de la chaleur. |
| Condensation | Passage d'une matière de l'état vapeur à l'état liquide. |
| Conditions adiabatiques | aucun échange thermique entre la masse réactionnelle et son environnement. |
| Durée adiabatique d'induction | Temps nécessaire sans perte de chaleur pour observer l'amorçage d'un auto-échauffement. |
| Fermentation biologique | Transformation de certaines substances organiques sous l'action d'enzymes produites par des micro-organismes. On distingue les fermentations aérobies (en présence d'air) et les fermentations anaérobies (sans air). |
| Métastable | Se dit d'un système qui n'est pas stable en théorie, mais qui paraît tel en raison d'une vitesse de transformation très faible. |

| | |
|--|--|
| Nombre de BIOT | Rapport entre le transfert de chaleur externe et le transfert de chaleur interne. |
| Oxyréactivité | Réactivité d'une substance vis-à-vis de l'oxygène. |
| FRANCK-KAMENETSKII vitesse (paramètre de) | Paramètre adimensionnel permettant de caractériser la d'échauffement d'un solide combustible. |
| Temps d'induction | Temps nécessaire pour observer l'amorçage d'un auto- échauffement. |
| Solide combustible | Matière qui est à l'état de poudre (< 500 µm). |
| Pyrolyse | Décomposition chimique obtenue par la chaleur. |

ANNEXE 2 :

**ACCIDENTS DUS A UN AUTO-ECHAUFFEMENT DE MATIERES
SOLIDES COMBUSTIBLES (ARIA / SEI / MATE)**

(non reproduit)

ANNEXE 3 :
EXEMPLES D'OXYDATION DE CERTAINS CORPS

Nous reprenons ci-après quelques exemples d'auto-inflammation de produits gras

Graines oléagineuses - Tourteaux gras

Les cas d'auto-inflammation des graines oléagineuses sont assez fréquents, car la coque (pellicule de graine) est en général peu imperméable à l'air et ne protège pas l'huile présente dans les cellules oléifères.

G. WOLFF^[13] en 1959 a eu connaissance d'au moins deux cas d'incendie de silos dans des conditions de stockage qui réunissaient les facteurs favorables à l'auto-inflammation. Dans les deux cas, le mécanisme était identique :

- Humidification accidentelle des graines de colza dans une zone limitée du silo,
- Développement de moisissures dans la région humide et auto-échauffement. Attaque des pellicules par les moisissures, hydrolyse des huiles, oxydation de l'huile et des acides gras libres en atmosphère confinée accélérant l'augmentation de la température. Une brusque ventilation à l'occasion d'une tentative de transfert et de refroidissement des graines chaudes suffit alors à déclencher l'auto-inflammation.

Le cas des tourteaux gras est plus important car le phénomène d'auto-échauffement est plus fréquent. Une présentation complète de ce phénomène a été réalisée par A. UZZAN en 1969.

Les tourteaux sortent des presses à une teneur en eau relativement basse (moins de 5 %), alors qu'ils contiennent encore 11 à 14 % d'huile. L'adsorption de l'humidité atmosphérique par le tourteau entraîne un brusque échauffement et peut faire monter la température de 55°C à 80 °C en 24 heures. L'huile contenue dans les tourteaux poreux commence à s'oxyder (surtout s'il s'agit d'une huile siccative comme l'huile de lin). Le processus d'oxydation accéléré par hydrolyse partielle de l'huile, entraîne une élévation progressive de la température, ce qui peut conduire à la carbonisation puis à l'auto-inflammation.

A notre connaissance, les tourteaux d'extraction qui contiennent généralement moins de 1,5 % d'huile, sont rarement sujets aux phénomènes d'auto-inflammation.

Nous retenons que dans cet exemple, trois paramètres clés sont nécessaires pour obtenir l'auto-échauffement : la présence d'humidité, la respiration biologique et l'oxydation des corps gras. Il s'agit d'un exemple qui combine plusieurs facteurs influents sur le phénomène d'auto-échauffement.

Tissus imprégnés de corps gras

C'est le cas des fibres ensimées, que nous avons déjà évoqué dans le chapitre 3.

La substitution à l'oléine, d'ensimages beaucoup plus complexes et ne contenant pas d'acides gras libres, a considérablement diminué ce risque.

En outre, l'anti-oxydation des oléines par des dérivés naphthaléniques, l'utilisation systématique d'oléine contenant moins de 2% d'acide linoléique, moins de 9% d'acide linoléique et plus de 100 ppm de fer, a réduit presque totalement les risques d'auto-inflammation de balles de fibres ensimées entreposées en grandes quantités.

Par contre, les chiffons ayant servi à l'essuyage des pinceaux imprégnés de peinture à l'huile sont particulièrement dangereux ; les siccatifs, présents dans la peinture, conduisant à une oxydation extrêmement rapide de l'huile répartie en couche mince sur le tissu.

Bien entendu, un chiffon isolé ne présente aucun danger. Il n'en est pas de même de chiffons entassés dans un coin de chantier et leur auto-inflammation est à l'origine d'un certain nombre d'incendies.

On prétend même que dans les années 30, l'incendie d'un transatlantique, lors de travaux de réfection auxquels il était soumis, aurait eu pour origine l'auto-échauffement, puis l'auto-inflammation de chiffons imprégnés de peinture mis en tas dans un fond de cale.

De même, les câbles électriques étant protégés par des gaines de tissus imprégnées d'huile de lin polymérisée, les incendies dans les usines de fabrication des gaines étaient monnaie courante.

Poudres de lait

Le principal risque dans la fabrication de la poudre de lait est celui des explosions de poussières et celui de l'auto-échauffement conduisant à l'auto-inflammation.

Des accidents ont été beaucoup plus nombreux dans les tours d'atomisation de laits gras que dans celles de laits maigres. L'une des explications possibles de cette différence est que les poudres grasses peuvent donner lieu aux phénomènes d'auto-échauffement à plus basses températures que les poudres maigres.

Les corps gras utilisés dans les poudres de lait sont en général des graisses animales (suif ou saindoux) antioxydées au BHT (ButylHydroxyToluène, additif alimentaire E321).

Malheureusement, le BHT est un anti-oxygène relativement volatil qui est en très forte proportion, entraîné par la vapeur d'eau lors de l'atomisation. La graisse restante, qui représente souvent 40% du produit sec, est donc peu ou pas antioxydée.

Certains additifs minéraux ou organiques, entrant dans la composition du lait en poudre, peuvent en outre introduire des métaux catalyseurs dans la formulation (en particulier du fer).

Seule la composition de la graisse, très peu acide, pauvre en acide linoléique (en principe moins de 2 %) et en acide linolénique (moins de 4%) contribue à lui donner une bonne résistance à l'oxydation.

Mais la conception géométrique des tours d'atomisation fait que la poudre sèche peut, dans certaines d'entre elles, en quantités relativement minimales, s'accumuler en quelques points de la tour.

La graisse de cette poudre se trouve alors placée dans des conditions voisines de celles d'un test MACKEY pendant des heures, si ce n'est des jours.

Son auto-inflammation, rare heureusement, n'est donc cependant pas impossible et elle a effectivement été observée lors d'interruption des fabrications, à des moments où elle ne risquait pas de jouer le rôle de mise à feu d'une atmosphère explosible. Mais, il n'est pas possible d'exclure que le même phénomène puisse se produire en cours de fonctionnement et déclencher alors une explosion impliquant les poussières présentes dans la tour.

Fibres animales et végétales

Les fibres animales et végétales telles que la soie, le coton, la jute, le chanvre, le lin, les tissus effilochés...sont susceptibles de s'auto-oxyder et donc de s'auto-enflammer. Les produits à base de fibres animales sont en général moins susceptibles à l'auto-échauffement que les fibres végétales. Les fibres végétales constituent un plus fort danger dans leur comportement au feu que les fibres solides à cause de leur plus forte tendance à absorber des produits étrangers oxydants.

En général, lorsque les fibres animales sont enflammées, elles n'entretiennent pas la combustion alors que les fibres végétales se consomment et brûlent. Les fibres animales et végétales sont sujettes à l'auto-échauffement lorsqu'elles sont en contact avec des huiles végétales et animales.

Les huiles animales et végétales, en présence d'air et à température ambiante, s'oxydent. La susceptibilité à l'auto-échauffement est largement favorisée en exposant la surface d'huile à l'oxygène de l'air. La façon dans laquelle les fibres huileuses sont exposées à l'oxygène de l'air influence la réaction et affecte le taux de dissipation de chaleur. Si la masse huileuse est compacte, l'apport en oxygène est nécessairement réduit, et elle est exposée à l'air ambiant, la perte de chaleur peut empêcher la montée de température.

De toute façon, une réaction peut commencer seulement lorsqu'elle génère suffisamment d'énergie qui s'accumule à cause du pouvoir isolant des déchets. Cette chaleur peut ainsi accélérer d'autres réactions et finalement aboutir à l'inflammation.

Les débris de coton en contact avec des huiles grasses sont plus susceptibles de s'auto-échauffer que les fibres animales. L'auto-échauffement est fonction des propriétés des huiles en contact avec les fibres. Les huiles les plus insaturées sont les plus sensibles à cause de leur facilité à s'oxyder. La présence d'humidité est également un facteur aggravant, responsable de l'auto-échauffement. Les huiles minérales sont moins sujettes à l'auto-échauffement à cause de leur faible réactivité à l'oxydation, mais ne peuvent pas être écartées de tout risque d'auto-inflammation, même si elles sont parfois utilisées comme agent de réduction des

risques d'inflammation spontanée en mélange avec d'autres huiles plus dangereuses.

Bien que la chaleur est développée par l'activité respiratoire bactérienne dans le cas de laine humide, et par l'adsorption d'humidité sur la laine sèche, l'oxydation directe de la laine semble être le principal procédé responsable de l'élévation de la température menant à l'auto-inflammation. La laine tondue, la laine contenant peu de graisse ou d'huile n'est pas sujette à l'auto-inflammation. Les essais de Walker, Williamson et Carrie et Al. ont montré que la réaction d'auto-échauffement est associée à la présence de graisse et non liée à la laine. La chaleur de réaction dans la laine est créée par l'oxydation atmosphérique de composés insaturés, tels les huiles ou graisses. Il a été suggéré que les traces de vapeur d'eau sont nécessaires pour catalyser cette oxydation, de tels effets ne peuvent être détectés sur de la laine sèche.

L'influence de l'eau est primordiale sur ce phénomène d'auto-échauffement. Des balles de laine mouillée ou humide peuvent devenir chaudes sous l'effet de l'action microbiologique. La chaleur relative à l'action biologique, doit être considérée comme un facteur clé dans le mécanisme de préchauffe de balles de laine à un stade où l'oxydation de graisse (extraite de tas de laine) a lieu en présence de forte humidité.

Le soja est un autre exemple d'un autre produit agricole sujet au phénomène d'auto-échauffement. L'oxydation et la polymérisation des huiles insaturées présentes dans le soja (approximativement 10 fois plus insaturé que l'huile de maïs) facilité la mise en œuvre d'oxydation chimique.

Bien qu'une forte humidité soit considérée comme étant la cause primaire des phénomènes d'auto-échauffement dans la plupart des produits agricoles (foin, céréales, fourrage...), la principale cause au phénomène d'auto-échauffement du soja est l'oxydation et la polymérisation des huiles insaturées, facilitées lors de la présence d'une forte humidité.

Bois^[14]

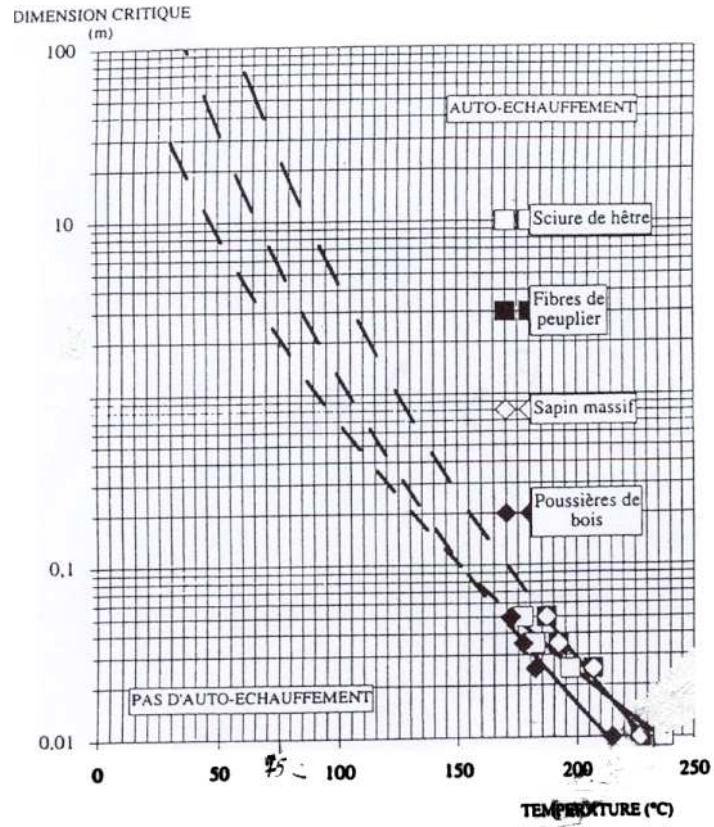
Le bois, soumis à un échauffement continu, forme un produit carboné qui risque de s'auto-enflammer à basse température. Les sciures de bois et les copeaux de bois ont une tendance à s'auto-enflammer lorsqu'ils sont stockés. Cette tendance augmente avec les produits imprégnés d'huile végétale ou animale, de colle, colorants organiques, etc.

Les principaux facteurs qui influencent cette oxydation concernent :

- la température de stockage des copeaux,
- l'espèce du bois,
- la teneur en humidité,
- les conditions climatiques,
- les dimensions du stockage,
- la quantité de produits étrangers.

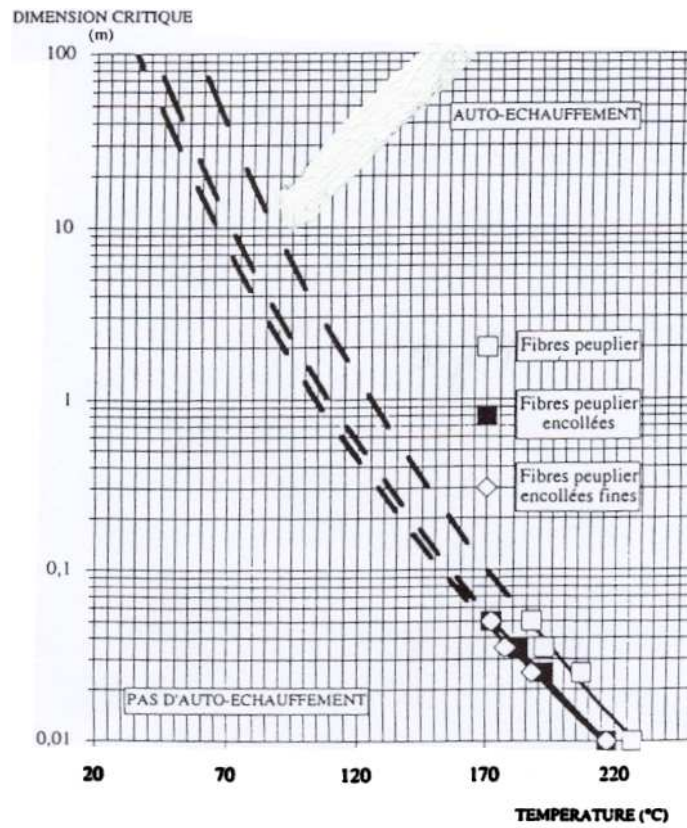
La figure 1 suivante montre qu'il existe de grandes disparités entre les essences. Les sciures de hêtres sont assez réactives. En effet, suite à une extrapolation, pour une température de 70°C on atteint l'auto-inflammation si l'on dépasse la taille critique de 2,8 m pour le stockage. En revanche, les fibres de peuplier de même que le sapin massif ne semblent pas être des produits qui présentent des risques importants : à 70°C, il faudrait dépasser une dimension de stockage de 40 m, ce qui n'est pas courant.

Figure 1 : Relation entre la température et la dimension critique de différentes essences et présentation de bois



La figure 2 met en évidence l'influence de la granulométrie et de la colle sur des fibres de peuplier. On voit nettement que l'influence de la granulométrie est très faible, alors que 5 – 6 % de résine phénolique entraîne une diminution de la taille critique de 40 m à 7 m (toujours pour 70°C).

Figure 2 : Relation entre la température et la dimension critique de différentes fibres de peuplier



La présence d'acide nitrique (produit oxydant) élève la chaleur interne et peut aussi causer une combustion spontanée des sciures. La déperdition initiale de chaleur dans des tas de sciures est le résultat interne d'un processus d'oxydation ou à la surface de copeaux de bois.

Cette chaleur est le produit direct :

1. de la respiration des cellules vivantes,
2. de la croissance des microbactéries sur ou dans le bois oxydant indirectement les différents composés de bois,
3. d'une oxydation chimique directe (les produits oxydables tels les acides gras insaturés et autres extraits entrent dans les combinaisons d'oxydation par des réactions directes d'oxydation),
4. de la croissance fongique.

La chaleur initiale observée dans les premiers jours d'un stockage de copeaux est causée principalement par les étapes 1, 2, 3.

La réaction d'oxydation directe devient probablement importante au-dessus de 42°C.

La contribution des mousses, des champignons au dégagement de chaleur observé (action biologique) dans les copeaux de bois est significative seulement après plusieurs semaines de stockage extérieur.

L'acide propionique, biocide utilisé avec succès pour protéger les stockages de céréales des attaques microbiologiques et des effets destructeurs de l'auto-échauffement, peut être absorbé par les copeaux de bois et effectivement prévenir les dégradations fongiques des copeaux.



INERIS

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - Internet : <http://www.ineris.fr>