



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 209316 - 2769588 - v3.0

14/11/2023

Appui à l'expertise de l'accident survenu dans un atelier de nitrocellulose exploitée par la société Manuco le 3 août 2022 à Bergerac (24)

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION GENERALE

Rédaction : LE-ROUX Benjamin - HEUDIER LAURE; PESSINA FLORENT

Vérification : CHAUMETTE SYLVAIN; LEPRETTE EMMANUEL; BODIN-REMOND SYLVIE

Approbation : Document approuvé le 14/11/2023 par BOUET REMY

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Table des matières

Glossaire	6
1 Introduction	7
1.1 Déontologie.....	7
1.2 Contexte	7
1.3 Visite et réunions d'échanges.....	7
3 Description de l'installation concernée et informations sur l'événement	8
3.1 Description générale du site et de l'installation concernée.....	8
3.2 Description succincte de l'événement	9
4 Réponses aux questions posées par le BEA-RI.....	11
4.1 Question N°1 du BEA-RI - Estimation des quantités de nitrocellulose énergétique ayant pu réagir.....	11
4.1.1 Synthèse des principaux dégâts de surpression ou projection de fragments sur les équipements du process et le bâtiment et estimation des lieux potentiels de décharge d'explosion	11
4.1.2 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique probable mise en jeu à différents endroits du process	18
4.1.3 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique dans la canalisation en acier reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaississeur 3	23
4.1.4 Conclusion	24
4.2 Question N°2 du BEA-RI - Etude de la sensibilité de la nitrocellulose énergétique	24
4.2.1 Sensibilité aux stimuli mécaniques et stabilité thermique des résidus prélevés.....	24
4.2.2 Impact du séchage de la NC sur sa stabilité et sensibilité.....	28
4.3 Etude du contact de la nitrocellulose énergétique avec d'autres produits : butanol fort, produits cuivrés graisseux.....	30
4.3.1 Question N°3 du BEA-RI	30
4.3.2 Question N°4 du BEA-RI	30
5 Conclusion.....	31
6 Annexes.....	32
7 Références	33

Table des Figures

Figure 1 : Bâtiment et zone de l'accident sur le process de raffinage (en rouge)	8
Figure 2 : Description de la chaine de raffinage du bâtiment, en respectant la disposition spatiale des éléments, le flux de circulation du mélange eau/NC. En Bleu le réseau d'eaux blanches non filtrées, et en Orange le réseau d'eaux blanches filtrées.	9
Figure 3 : Photo post accident de la canalisation en cours de raccordement	10
Figure 4 : Dégâts en façade Nord du bâtiment.....	11
Figure 5 : Dégâts en façade Sud du bâtiment.....	12
Figure 6 : Perforations du mur en briques.....	12
Figure 7 : Projection de fragments au Sud du bâtiment.....	13
Figure 8 : Projections de fragments.....	13
Figure 9 : Dégâts subis par la couverture de toiture – partie Nord.....	13
Figure 10 : Dégâts subis par la couverture de toiture – partie Sud	14
Figure 11 : Principaux dégâts liés aux effets de surpression ou de projection de fragments observés sur les équipements du process.....	14
Figure 12 : Principaux dégâts liés aux effets de surpression ou de projection de fragments observés sur les équipements du process – partie Est du bâtiment - vue du dessus	15
Figure 13 : Rupture de la canalisation DN150 reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaisseur 3	15
Figure 14 : Endommagement des battants et rupture de la vitre du bac de récupération 2 et rupture de la canalisation reliant ce bac aux tamiseurs.....	16
Figure 15 : Endommagement des tamiseurs et des canalisations acier, PVC associées.....	16
Figure 16 : Rupture sur tout le long de la canalisations PVC reliant les tamiseurs à la cuve « eaux blanches » n°2.....	16
Figure 17 : Rupture de la tuyauterie entre la cuve « eaux blanches » n°2 et le décanteur et perforation de celle-ci (à gauche) et déformation et nombreuses perforations du décanteur (à droite).....	17
Figure 18 : Dommages subis par la cuve non raccordée	17
Figure 19 : Dommages subis par le container.....	17
Figure 20 : Lieux potentiels de décharge d'explosion – Bâtiment – partie Est vue du dessus.....	18
Figure 21 : Vitesse de détonation en fonction de la nature et de la densité de la nitrocellulose	20
Figure 22 : Emplacement des prélèvements 1, 2 et 3	25
Figure 23 : Photo après prélèvement (1).....	25
Figure 24 : Photo après prélèvement (2).....	26
Figure 25 : Photo avant et après prélèvement (3)	26
Figure 26 : Emplacement du prélèvement 4.....	27

Résumé

Ce rapport a pour objet de répondre à une sollicitation du BEA-RI faite à l'Ineris. Celui-ci concerne l'enquête sur un accident survenu dans un atelier de fabrication de nitrocellulose sur le site de la société Manuco, situé sur la commune de Bergerac (24), survenu le 03 août 2022.

L'objet de ce rapport consiste à répondre aux questions posées par le BEA-RI relatives à :

- L'estimation des niveaux de surpression, de la masse équivalente de TNT et de la quantité de nitrocellulose énergétique nécessaire au regard des dégâts visuels constatés sur le plan bâtementaire, en intégrant les effets missiles des projectiles retrouvés aux abords du bâtiment ;
- La définition de la sensibilité de la nitrocellulose énergétique, au choc, à la friction et à la température par des essais ou via la bibliographie, en fonction du mode de séchage, notamment au vu des conditions météo ayant précédé l'accident ;
- La détermination si le contact de nitrocellulose énergétique avec du butanol fort (inscription présente sur la cuve eaux blanches nouvellement installée) peut conduire à une réaction exothermique ;
- La détermination si le contact de nitrocellulose énergétique avec le produit cuivré graisseux retrouvé sur site peut conduire à une réaction exothermique.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 209316 - 2769588 - v3.0, 14/11/2023.

Mots-clés :

Explosion, nitrocellulose

Glossaire

BEA-RI	Bureau d'enquêtes et d'analyses - Risques industriels
Ineris	Institut national de l'environnement industriel et des risques
NC	Nitrocellulose

1 Introduction

1.1 Déontologie

L'Ineris n'a jamais réalisé d'études pour le compte du site de fabrication de Bergerac de la société Manuco.

1.2 Contexte

La société Manuco, filiale d'Eurencó depuis 2021 produit sur son site de Bergerac, installation classée Seveso Seuil Haut, de la nitrocellulose énergétique principalement à destination du secteur de la Défense, et de la Chimie des laques et peintures.

Le 3 août 2022, une succession d'explosions s'est produite au sein d'un des bâtiments de fabrication du site. Le bâtiment concerné est un bâtiment dans lequel se déroulent des opérations de post nitruration, notamment de traitement de la fibre et de fixation par chauffage.

À la suite de l'accident, le BEA-RI a invité l'Ineris en tant qu'expert technique lors de l'enquête sur site du 9 août, puis a missionné l'Ineris par courriel en date du 24 septembre 2022 afin de répondre à plusieurs questions. Le courriel de demande est présenté en Annexe 1 de ce rapport.

Les questions portent sur :

- Estimer les niveaux de surpression, de la masse équivalente de TNT et de la quantité de nitrocellulose énergétique nécessaire au regard des dégâts visuels constatés sur le plan bâtiminaire, en intégrant les effets missiles des projectiles retrouvés aux abords du bâtiment ;
- Définir la sensibilité de la nitrocellulose énergétique au choc, à la friction et à la température par des essais ou via la bibliographie, en fonction du mode de séchage, notamment au vu des conditions météorologiques ayant précédé l'accident ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec du butanol fort (inscription présente sur la cuve eaux blanches nouvellement installée) peut conduire à une réaction exothermique ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec le produit cuivré graisseux retrouvé sur site peut conduire à une réaction exothermique.

1.3 Visite et réunions d'échanges

Pour cette analyse, l'Ineris a réalisé une visite du site de Manuco en présence du BEA-RI, du SDIS, de l'inspection des installations classées en charge du suivi du site, de la police judiciaires et scientifiques et l'OCLAESP¹ le 9 août 2022. L'Ineris s'est également rendu sur site le 17 août 2022 afin de prélever des échantillons en plusieurs points de la partie Est du bâtiment incriminé.

¹ Office central de lutte contre les atteintes à l'environnement et à la santé publique

3 Description de l'installation concernée et informations sur l'événement

3.1 Description générale du site et de l'installation concernée

La société Manuco, filiale de la société Eurenco, produit sur son site de Bergerac, site de l'ancienne Poudrerie nationale de Bergerac, de la nitrocellulose énergétique pour des applications Défense ou pour des applications civiles (comme les filtres, laques et peintures).

Le site est une installation classée autorisée et « SEVESO Seuil Haut » pour les rubriques au titre de la rubrique 4441 (liquides comburants), et de la rubrique 4110.2 (substances et mélanges liquides toxiques) et « Seuil Bas » pour la rubrique 4130 (substances et mélanges liquides toxiques) de la nomenclature des installations classées.

La nitrocellulose énergétique est produite à base de linters de coton ou de pulpe de bois. La production s'effectue en continu, 24h/24, 7j/7. Le procédé consiste en la nitration de rouleaux de cellulose dans des réacteurs contenant un mélange d'acide sulfonitrique. Ensuite, la cellulose nitrée devenue nitrocellulose (NC), est essorée enessoreuse centrifuge pour la séparer de la phase liquide et lavée à contre-courant avec de l'eau. Enfin, la NC est densifiée sous forme d'une pâte plus visqueuse en autoclave. La pâte de NC est ensuite raffinée par une succession d'épaississeur et raffineur (cisaillement mécanique). La viscosité est ensuite encore une fois ajustée par cuisson, où des carbonates sont également ajoutés pour neutraliser toutes traces d'acide libre encore présent dans l'eau et ainsi augmenter la stabilité de la nitrocellulose. A la fin du procédé et lors de son conditionnement, la nitrocellulose contient encore 30 % d'eau. Le maintien sous eau, ou sous alcool, permet de stabiliser la nitrocellulose, qui à l'état sec devient très sensible et peut s'auto-enflammer à basse température.

L'accident a eu lieu dans un bâtiment de fabrication de nitrocellulose. Adjacent à un autre bâtiment servant au stockage de fûts vides, le bâtiment incriminé regroupe l'ensemble des activités ayant lieu après l'étape de nitration, c'est-à-dire les équipements de finition et de conditionnement de la nitrocellulose. L'évènement a plus précisément eu lieu sur le process de raffinage situé en partie Est du bâtiment (encart en rouge sur la Figure 1) et séparé du reste du process par une large travée de circulation.

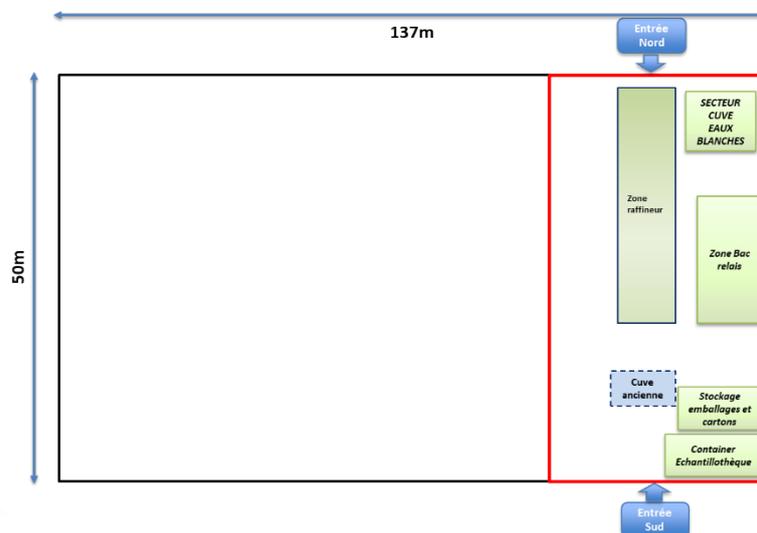


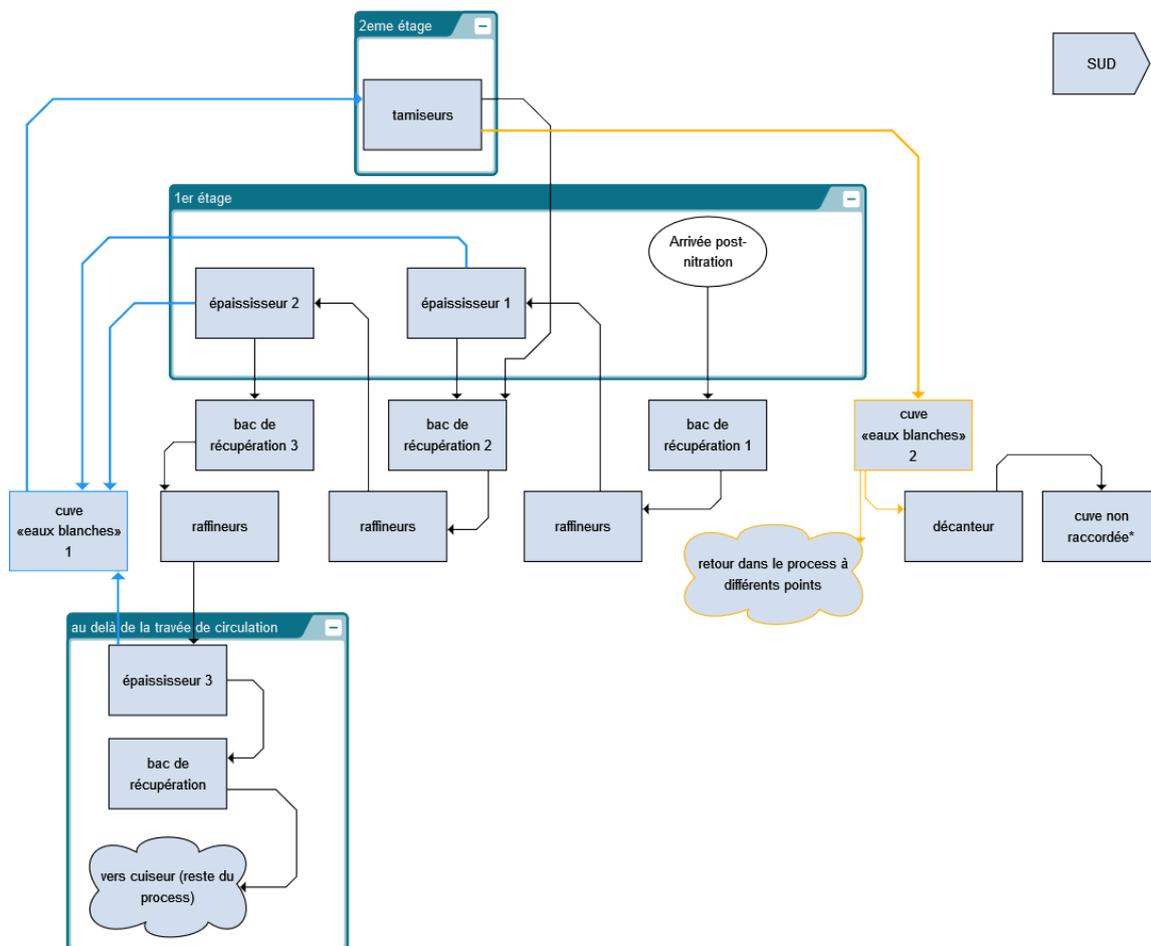
Figure 1 : Bâtiment et zone de l'accident sur le process de raffinage (en rouge)

La Figure 2 présente le process de l'activité de raffinage située en partie Est du bâtiment incriminé. Elle permet de se représenter visuellement et dans l'espace la disposition des éléments intervenants de l'activité de raffinage en fonctionnement normal. On distingue 3 réseaux de circulation de mélange eau/NC :

- Le réseau de production : il s'agit du réseau principal transportant la NC post nitration à travers les différentes étapes de fabrication. A l'endroit de l'accident il s'agit de l'étape de raffinage qui consiste

en une succession d'étapes de malaxage/hachage par raffineurs et de concentration par épaisseurs fonctionnant par centrifugation.

- Le réseau dit d'« eaux blanches non filtrées » : il s'agit du réseau d'eau récupérée après passage dans les épaisseurs Cette eau va ensuite dans les tamiseurs. Cette eau contient les fibres de NC les plus fines issues du réseau principal.
- Le réseau dit d'« eaux blanches filtrées » : il s'agit du réseau d'eau récupérée après passage dans les tamiseurs. Cette eau est remise dans le circuit principal en amont du raffinage. Cette eau est celle avec le moins de concentration en nitrocellulose de tout le réseau, et contient les fibres de NC les plus fines de tout le réseau. Il est à noter que l'eau concentrée en fibres à l'issue du tamisage est réinjectée dans le circuit principal en aval de l'épaissiseur 1.



* Conformément au diagramme « PID » fourni par la société Manuco, cette cuve est reliée au reste du process. D'après les informations transmises par l'exploitant, cette cuve n'est dans les faits plus connectée au reste du process.

Figure 2 : Description de la chaîne de raffinage du bâtiment, en respectant la disposition spatiale des éléments, le flux de circulation du mélange eau/NC. En Bleu le réseau d'eaux blanches non filtrées, et en Orange le réseau d'eaux blanches filtrées.

3.2 Description succincte de l'événement

Depuis le 25 juin 2022, la partie nitration en amont est en arrêt technique ; puis le 22 juillet 2022 est effectuée la procédure d'arrêt pour maintenance d'été.

Dans le cadre des interventions prévues sur la partie raffinage, la cuve d'eaux blanches n°1 est remplacée, et les raffineurs en maintenance.

Le 3 août 2022, vers 13h50, lors du raccordement des brides de la canalisation existante connectée à l'épaississeur 3 avec la nouvelle canalisation reliée à la nouvelle cuve n°1 (voir la Figure 3), une explosion se produit. Par la suite, plusieurs explosions et combustions ont eu lieu sur plusieurs réseaux de canalisation d'eau mélangée à la NC, et au sein de certaines cuves et appareils connectés à ces réseaux.



Figure 3 : Photo post accident de la canalisation en cours de raccordement

Il est à noter qu'au moment de l'accident des sections de canalisation sont démontées. Les principaux changements comparés à la Figure 2 sont :

- les raffineurs entre les épaisseurs n° 3 et n°2 ne sont pas connectés entre eux ;
- l'épaississeur n°3 n'est pas connecté au dernier raffineur.

4 Réponses aux questions posées par le BEA-RI

4.1 Question N°1 du BEA-RI - Estimation des quantités de nitrocellulose énergétique ayant pu réagir

La première question posée par le BEA-RI concerne l'estimation des niveaux de surpression, de la masse équivalente de TNT et de la quantité de nitrocellulose énergétique nécessaire au regard des dégâts visuels constatés sur le plan bâtementaire, en intégrant les effets missiles des projectiles retrouvés aux abords du bâtiment.

Afin d'apporter des éléments de réponse, l'Ineris présente en premier lieu une synthèse des principaux dégâts liés aux effets de surpression observés sur les équipements du process et sur le bâtiment. Sur cette base, une estimation des lieux potentiels de décharge d'explosion sur le process a été réalisée. Enfin, l'Ineris a estimé la quantité de nitrocellulose énergétique probable ayant réagi à différents endroits du process.

4.1.1 Synthèse des principaux dégâts de surpression ou projection de fragments sur les équipements du process et le bâtiment et estimation des lieux potentiels de décharge d'explosion

Les principaux dégâts de surpression ou liés à des projections de fragments observés sur le bâtiment sont les suivants :

Façade Nord du bâtiment :

- rupture totale des enfilades vitrées sur une dizaine de mètres, et partielle sur environ 30 m avec projection à une dizaine de mètres ;
- rupture des menuiseries vitrées ;
- rupture localisée de murs en briques.



Figure 4 : Dégâts en façade Nord du bâtiment

Façade Sud :

- rupture totale des enfilades vitrées sur environ 70 m avec projection à quelques mètres du mur ;
- rupture des menuiseries vitrées sur environ 70 à 100 m ;
- nombreuses perforations des murs en briques ;
- présence de nombreux fragments en acier à l'extérieur jusqu'à 30 m de la façade au droit du mur et environ 60 m de la zone d'explosion.



Figure 5 : Dégâts en façade Sud du bâtiment



Figure 6 : Perforations du mur en briques



Figure 7 : Projection de fragments au Sud du bâtiment

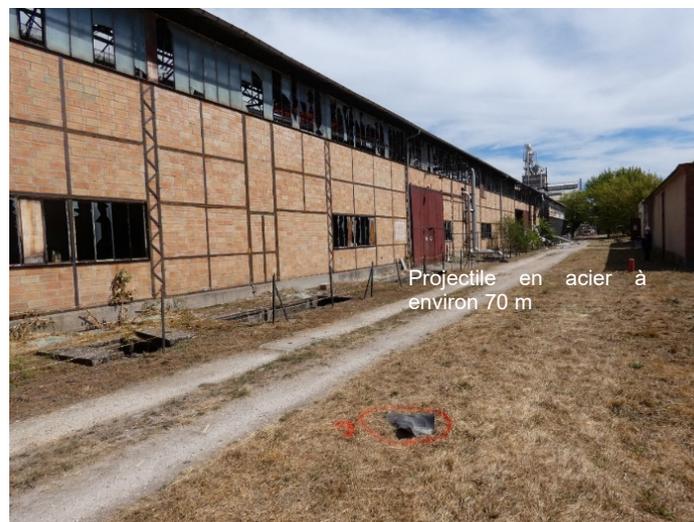


Figure 8 : Projections de fragments

Couverture de toiture :

- Côté Nord : bardage totalement arraché sur 4 à 5 m au droit des tamiseurs et partiellement arraché sur une vingtaine de mètres ;



Figure 9 : Dégâts subis par la couverture de toiture – partie Nord

- Côté Sud : bardage totalement arraché sur une quinzaine à une vingtaine de mètres au droit de la cuve non raccordée et partiellement arraché ou déformé sur une grande longueur de toiture (environ 70 m).



Figure 10 : Dégâts subis par la couverture de toiture – partie Sud

Les principaux dégâts de surpression ou liés à des projections de fragments observés sur les équipements du process sont représentés sur les

Figure 11 et Figure 12, et illustrés au travers des photographies suivantes.

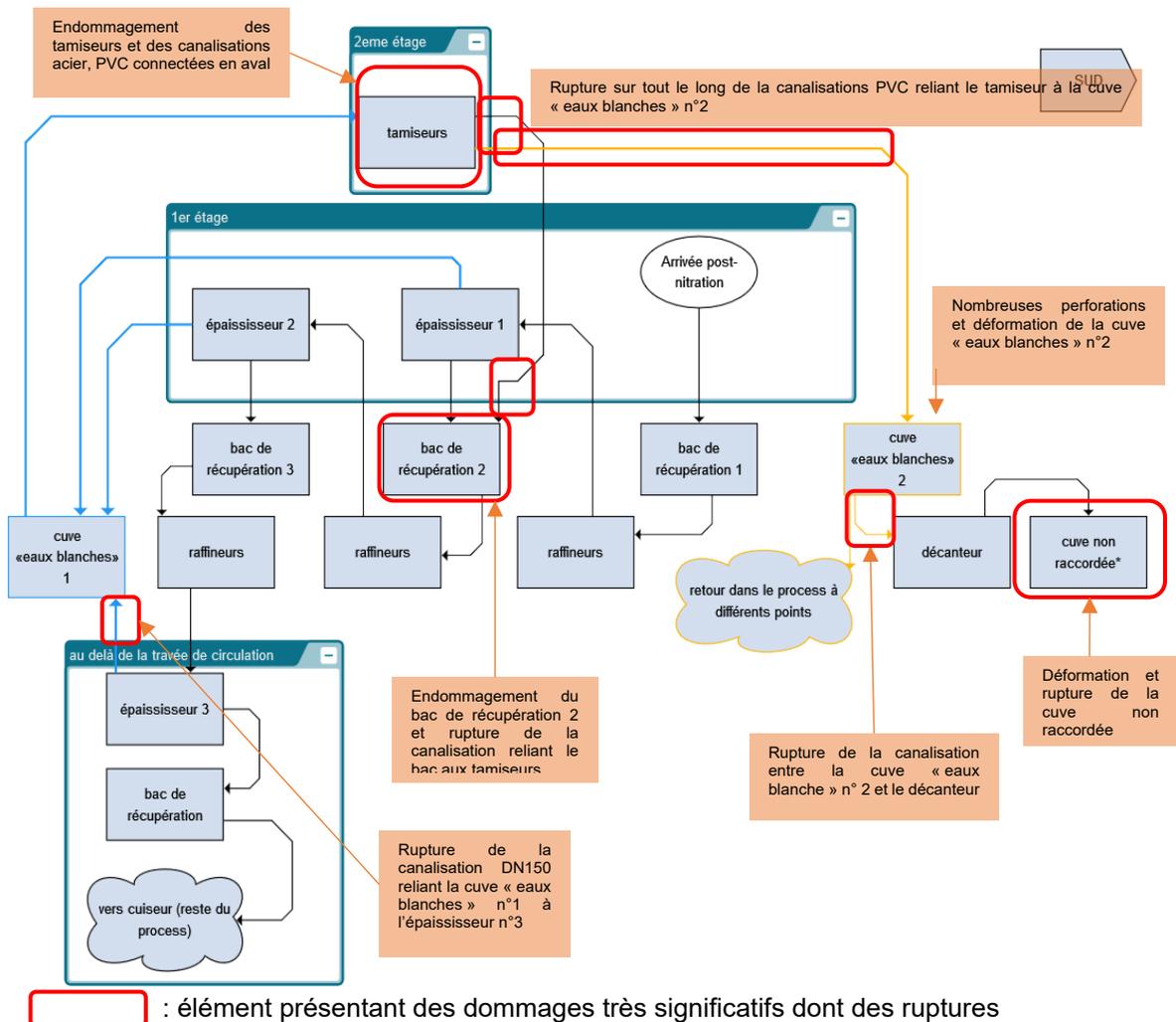


Figure 11 : Principaux dégâts liés aux effets de surpression ou de projection de fragments observés sur les équipements du process

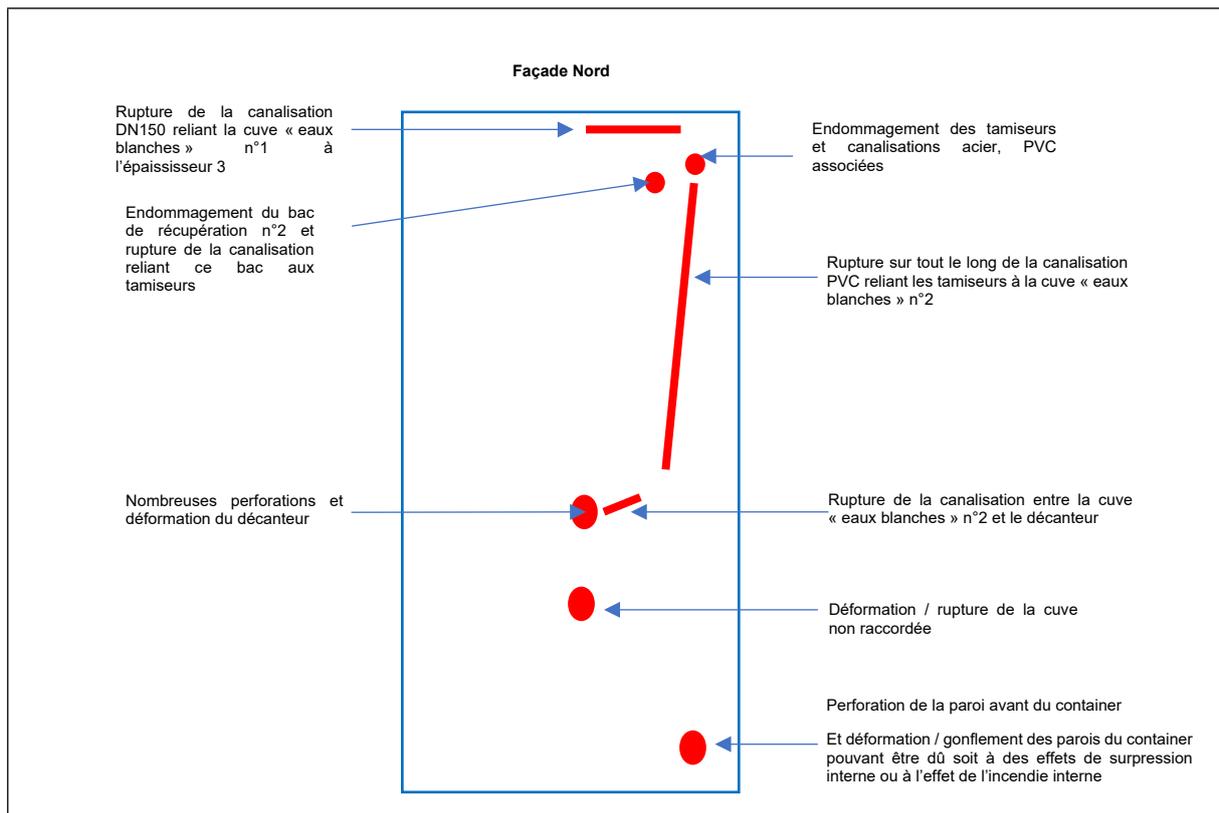


Figure 12 : Principaux dégâts liés aux effets de surpression ou de projection de fragments observés sur les équipements du process – partie Est du bâtiment - vue du dessus



Figure 13 : Rupture de la canalisation DN150 reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épauissiseur 3



Figure 14 : Endommagement des battants et rupture de la vitre du bac de récupération 2 et rupture de la canalisation reliant ce bac aux tamiseurs



Figure 15 : Endommagement des tamiseurs et des canalisations acier, PVC associées



Figure 16 : Rupture sur tout le long de la canalisations PVC reliant les tamiseurs à la cuve « eaux blanches » n°2



Figure 17 : Rupture de la tuyauterie entre la cuve « eaux blanches » n°2 et le décanteur et perforation de celle-ci (à gauche) et déformation et nombreuses perforations du décanteur (à droite)



Figure 18 : Dommages subis par la cuve non raccordée



Figure 19 : Dommages subis par le container

De l'analyse qualitative de l'ensemble de ces principaux dommages sur les équipements du process et sur le bâtiment, il est possible d'identifier 6 lieux de décharges potentiels d'explosion sur le process. Ceux-ci sont présentés sur la figure ci-après. Il est à noter que le container de 20 pieds, situé au Sud-Est du bâtiment, pourrait être un autre lieu de décharge d'explosion. Toutefois le gonflement observé de ces parois pourrait également être la conséquence d'un incendie interne.

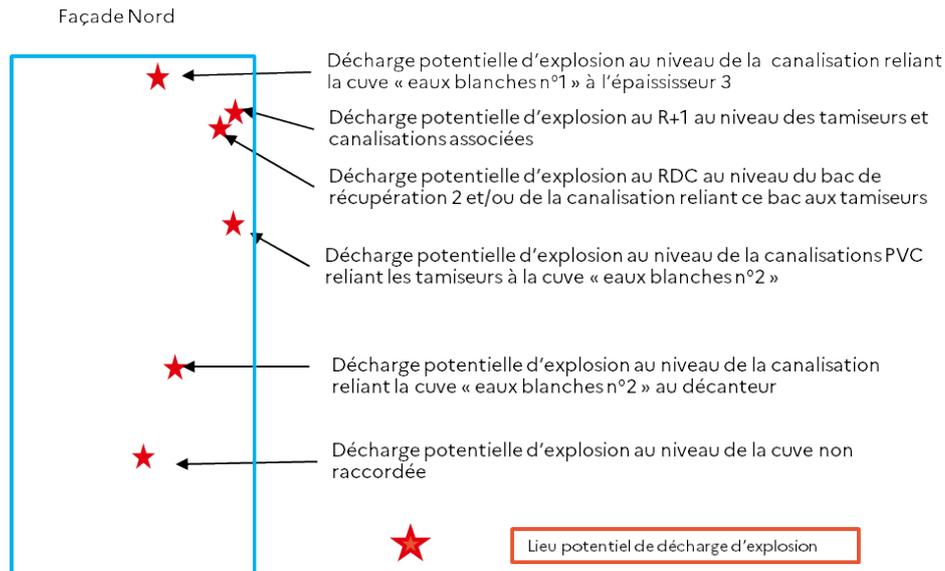


Figure 20 : Lieux potentiels de décharge d'explosion – Bâtiment – partie Est vue du dessus

4.1.2 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique probable mise en jeu à différents endroits du process

L'Ineris a estimé la quantité de nitrocellulose énergétique probable ayant réagi à différents endroits du process. L'étude de l'Ineris s'est focalisée en accord avec le BEA-RI sur les parties suivantes :

- la cuve non raccordée ;
- la canalisation en PVC reliant les tamiseurs à la cuve « eaux blanches » n°2 ;
- la canalisation en acier reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaisseur 3.

Pour ce faire, l'Ineris a dans un premier temps estimé au regard des différents dégâts sur le bâtiment et sur les équipements du process les niveaux de surpression susceptibles d'avoir été engendrés par les décharges d'explosion. L'Ineris a également complété cette analyse par l'évaluation des effets missiles des projectiles retrouvés dans ou aux abords du bâtiment.

4.1.2.1 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique probable au niveau de la cuve non raccordée

D'après les informations transmises par Manuco, la cuve est une cuve métallique à double paroi de dimensions approximatives 3,90 m x 3 m par 1,60 m de haut posée sur un support métallique à 2,20 m du sol.

L'analyse des dégâts montre que la cuve a subi une forte explosion interne, comme l'illustre la Figure 18. En l'absence de plan de la cuve et de données mécaniques associées, les dégâts observés sur la cuve sont difficilement exploitables afin d'en déduire le niveau de surpression interne atteint lors de l'explosion. Aussi l'Ineris a tenté d'estimer ce niveau de surpression interne à une quantité de produits ayant réagi, à partir des dégâts constatés sur le bâtiment ou les équipements situés à proximité de la cuve, que l'on suppose donc être produits par l'explosion de la cuve.

4.1.2.1.1 Analyse des projections des fragments de la cuve

Les photographies en Figure 6, Figure 7, Figure 8 et Figure 17 illustrent les dégâts engendrés par la projection de fragments, provenant vraisemblablement de la cuve, située à proximité.

Des fragments ont perforé le décanteur et la canalisation entre le décanteur et la cuve « eaux blanches » n°2. Les calculs basés sur le modèle d'impact semi-empirique IMFRA² montrent que :

- pour qu'un fragment de 2 à 4 cm de côté perforé la paroi en inox du décanteur, sa vitesse d'impact doit être de l'ordre de 140 à 170 m/s ;
- pour qu'un fragment de 1,5 cm de côté perforé la canalisation reliant le décanteur et la cuve « eaux blanches » n°2 (de 2 à 3,5 mm), sa vitesse d'impact doit être de l'ordre de 140 à 230 m/s.

D'autres fragments ont été retrouvés à l'extérieur du bâtiment à une distance de 30 m au droit de cuve et pouvant aller jusque 60 m. Parmi eux, certains ont traversé le mur en briques situé à 10 m, d'autres ont sans doute été projetés vers le haut et traversé la toiture.

En supposant que le fragment d'environ 1 kg (dimensions approximatives de 50 cm de long, 10 cm de large) et 3 mm d'acier (épaisseur de la cuve non raccordée) retrouvé à 30 m au droit du mur en brique a traversé le mur, on détermine que sa vitesse d'impact a dû être au moins de 200 m/s (vitesse nécessaire pour traverser le mur en brique). Pour pouvoir ensuite être projeté à la distance de 30 m, sa vitesse initiale devait être supérieure ou égale à 204 m/s, ce qui correspond à une énergie cinétique initiale de l'ordre de 20 800 J.

En supposant que le fragment de l'ordre de 20 cm sur 20 cm (fragment en acier de 1 kg environ) retrouvé à 60 m de la cuve, a traversé la toiture, on calcule, en considérant un angle d'éjection par rapport à l'horizontale de 30 à 60°, une vitesse initiale de 60 à 120 m/s nécessaire pour atteindre la distance de projection de 60 m.

Ainsi, l'analyse des dégâts montre que la vitesse d'éjection des fragments a dû être de l'ordre de 60 à 230 m/s. On peut alors en déduire que l'impulsion communiquée aux fragments d'enveloppe serait de l'ordre de 1400 à 4700 Pa.s.

Ensuite, 3 hypothèses ont été considérées pour remonter à une masse de nitrocellulose ayant réagi, en tenant compte de la nature du produit et la conception de la cuve (double paroi) :

- Hypothèse n°1 : la masse de nitrocellulose ayant réagi est supposée être initialement en contact avec les fragments projetés
- Hypothèse n°2 : scénario d'éclatement de la cuve à la suite d'une montée en pression due à une explosion interne en fond de cuve
- Hypothèse n°3 : scénario d'éclatement de la cuve à la suite d'une montée en pression due à une explosion interne dans l'espace entre les 2 parois de la cuve

Concernant la nature du produit, d'après les enseignements tirés de la bibliographie (cf. point 3) :

- une fois initiée, la décomposition de la nitrocellulose peut transiter en détonation ;
- la vitesse de décomposition et l'énergie libérée dépendent de l'état physico-chimique du produit (cf. Figure 21) :
 - la nitrocellulose à 14% densifiée (1 500 kg/m³) présente une vitesse de détonation de l'ordre de 6000 m/s et une énergie de l'ordre de 6000 kJ/kg ;
 - la nitrocellulose fibreuse peu dense (170 kg/m³) présente une vitesse de détonation de l'ordre de 2000 m/s et une énergie de l'ordre de 3000 kJ/kg.

² [Omega 23 - Résistance des structures industrielles à l'impact de projectiles d'origine accidentelle | Ineris \(mars 2018\)](#)

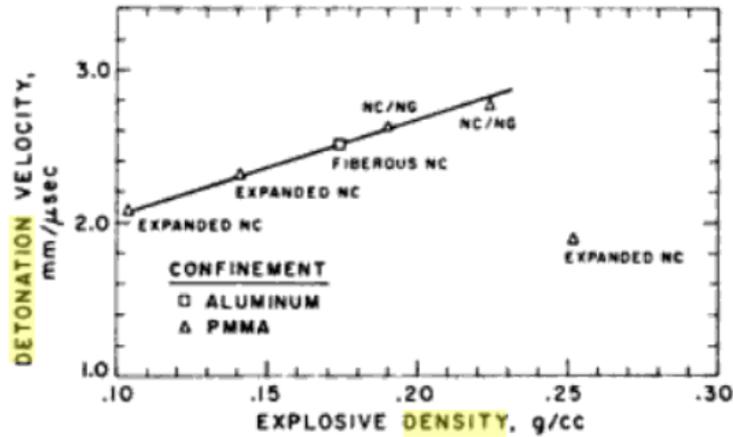


Figure 21 : Vitesse de détonation en fonction de la nature et de la densité de la nitrocellulose³

Hypothèse n°1 : détonation d'une masse de nitrocellulose initialement en contact avec les fragments projetés

Nous avons vu précédemment que les fragments de cuve projetés ont dû subir une impulsion de l'ordre de 4 700 Pa.s. L'impulsion est définie comme étant l'intégrale de la surpression en fonction du temps. En cas de détonation, en première approche, on peut donc calculer l'impulsion I à partir de la surpression maximale engendrée par la détonation DP_{max} et de la durée de détonation $t_{détonation}$, à partir de la relation suivante :

$$I = 1/2 \times DP_{max} \times t_{détonation}$$

En cas de détonation, la surpression est supposée constante au sein de la nitrocellulose, et égale à la surpression maximale théorique (Chapman-Jouguet).

La durée de la détonation peut se calculer à l'aide du rapport entre la dimension caractéristique de la quantité de nitrocellulose réagissant et la vitesse de détonation.

En cas de détonation de nitrocellulose 14% densifiée (i.e. le produit fini), la pression de détonation serait de 24 300 bar au sein de la nitrocellulose, et la vitesse de détonation de 6 000 m/s. Ainsi, l'impulsion de 4 700 Pa.s peut être atteinte pour une masse de nitrocellulose supérieure à 80 g.

En cas de détonation de fibres de nitrocellulose peu denses, la pression de détonation serait de 1 530 bar au sein de la nitrocellulose, et la vitesse de détonation de 2 000 m/s. Ainsi, l'impulsion de 4 700 Pa.s peut être atteinte pour une masse de nitrocellulose supérieure à 1 300 g.

L'analyse de l'hypothèse n°1 montre que la détonation d'une quantité de nitrocellulose relativement limitée (entre 80 et 1300 g) permettrait d'engendrer une impulsion suffisante pour projeter des fragments de la cuve en contact avec la nitrocellulose aux distances observées.

³ OFFICE OF NAVAL RESEARCH ARLINGTON VA, « Detonation, Proceedings » (Symposium (International) on Detonation, Pasadena, California, 1970), <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0751413>.

Hypothèse 2 : Scénario d'éclatement de la cuve à la suite d'une montée en pression due à une explosion interne en fond de cuve

En raison du manque d'informations sur la cinétique de libération de l'énergie, nous n'avons pas pu étudier l'influence de l'ouverture sur la pressurisation de la cuve en cas de réaction de la nitrocellulose présente dans la cuve. De plus, en cas de réaction très rapide (type détonation), l'ouverture de la cuve n'aurait pas d'influence sur la pressurisation de la cuve, car la détonation est un phénomène beaucoup plus rapide que la rupture de la cuve. Le calcul a donc été **réalisé en supposant la cuve fermée** :

- En considérant une vitesse de dépressurisation du volume de gaz sous pression de l'ordre de 500 à 1 000 m/s (vitesse du son dans les gaz très chauds), la durée de dépressurisation maximale (longueur de détente de l'ordre de 2 m) serait de l'ordre de 6 à 12 ms.
- En considérant une durée de dépressurisation moyenne de l'ordre de 10 ms, on calcule alors une surpression interne dans la cuve de l'ordre de 2,8 à 9,5 bar engendrant l'impulsion cible de 1 400 à 4 700 Pa.s déduite des distances de projection observées.
- En assimilant le gaz contenu dans la cuve au moment de la rupture à de l'air ($\gamma = 1,4$), l'énergie de pression associée (13 à 47 MJ) correspondrait à une masse équivalente de TNT de 2,8 à 10 kg ⁽⁴⁾.
- **En cas de détonation de NC 14% densifiée (6 000 kJ/kg), une masse de l'ordre de 2,2 kg serait suffisante.**
- **En cas de détonation de fibres de NC peu dense (3 000 kJ/kg), une masse de l'ordre de 4,4 kg serait suffisante.**

Ainsi, l'analyse de l'hypothèse n°2 montre qu'en cas de montée en pression de la cuve à la suite d'une détonation interne de nitrocellulose, la détonation de quelques kilogrammes de nitrocellulose dans la cuve permettrait d'engendrer une impulsion suffisante pour projeter les fragments de cuve aux distances observées.

Hypothèse 3 : Scénario d'éclatement à la suite d'une explosion interne dans l'espace entre les 2 parois de la cuve

En l'absence d'information sur la distance entre les 2 parois de la cuve, nous avons supposé un espace de l'ordre de quelques cm (typiquement 5 cm), supposé clos :

- En considérant une vitesse de dépressurisation du volume de gaz sous pression de l'ordre de 500 à 1000 m/s (vitesse du son dans les gaz très chauds), la durée de dépressurisation maximale (dimension caractéristique de l'ordre de 0,4m) serait de l'ordre de 2 ms.
- On calcule alors une surpression interne dans l'espace entre les parois de l'ordre de 14 à 47 bar engendrant l'impulsion cible de 1 400 à 4 700 Pa.s.
- En assimilant le gaz contenu dans la cuve au moment de la rupture à de l'air ($\gamma = 1,4$), l'énergie de pression associée (1 à 3,7 MJ) correspond à une masse équivalente de TNT de 0,23 à 0,78 kg.
- En cas de détonation de NC 14% densifiée (6 000 kJ/kg), une masse de l'ordre de 0,180 kg serait suffisante
- En cas de détonation de fibres de NC peu dense (3 000 kJ/kg), une masse de l'ordre de 0,360 kg serait suffisante

L'analyse de cette hypothèse montre que la détonation de quelques centaines de grammes de nitrocellulose dans l'espace (supposé clos) entre les parois de la cuve permettrait d'engendrer une impulsion suffisante pour projeter les fragments de paroi aux distances observées.

⁴ Energie de détonation du TNT de 4,69 MJ/kg.

4.1.2.1.2 Analyse des dégâts liés aux effets de surpression observés sur le bâtiment

Dégâts observés sur la toiture du bâtiment :

La photographie en Figure 10 illustre les dégâts observés au niveau de la toiture du bâtiment au droit de la cuve non raccordée.

La toiture du bâtiment se trouve à 8-10 m de hauteur ; le fond de cuve se trouve donc à 6-8 m des bardages en toiture les plus proches.

La totalité des bardages a été arrachée au droit de la cuve, sur environ 10 m de part et d'autre de la cuve, ce qui implique, d'après le retour d'expérience de l'Ineris, un niveau de surpression supérieur à 50-100 mbar sur cette zone. La mise en œuvre de l'abaque de décroissance de la surpression en fonction de l'éloignement en cas de détonation de TNT montre qu'une telle fourchette de surpression correspondrait à la détonation d'une masse de TNT comprise entre 140 et 840 g. On en déduit alors, à partir de l'énergie de détonation de la nitrocellulose, qu'une masse de fibres de NC supérieure à 200 g à 1,3 kg, ou une masse de NC à 14% supérieure à 650 g, aurait pu produire un tel niveau de surpression.

Au-delà de 60 m de la cuve, on constate que les bardages n'ont pas été endommagés, aussi le niveau de surpression devait être inférieur à la trentaine de mbar au-delà de 60 m. On en déduit une masse de TNT inférieure à 5,7 kg, une masse de fibres de NC inférieure à 9 kg, et une masse de NC à 14% inférieure à 4,5 kg.

Dégâts observés sur la façade Sud :

La photographie en Figure 5 illustre les dégâts observés sur la façade Sud du bâtiment.

On constate la rupture des enfilades vitrées situées en partie haute de la façade jusqu'à environ 60 m de la cuve, ce qui implique, d'après le retour d'expérience de l'Ineris, une surpression de l'ordre de 15 à 20 mbar à 60 m. On peut donc déduire de ces dégâts une masse de TNT comprise entre 1,8 et 2,5 kg, une masse de fibres de NC comprise entre 2,8 et 3,9 kg, ou encore une masse de NC à 14% comprise entre 1,4 à 2 kg.

On constate également que le mur de remplissage en briques creuses d'environ 7 cm d'épaisseur, situé à 10 m au droit de la cuve, a résisté aux effets de surpression, ce qui implique, selon les méthodes forfaitaires⁵ et les calculs menés par l'Ineris, un niveau de surpression inférieur à environ 150 mbar. On en déduit alors une masse de TNT inférieure à 1 kg, une masse de fibres de NC inférieure à 1,6 kg, ou encore une masse de NC à 14% inférieure à 0,8 kg.

L'analyse des dégâts observés sur la toiture et la façade Sud du bâtiment montre que la détonation de l'ordre du kilogramme de NC dans la cuve non raccordée permettrait d'engendrer les dégâts de surpression observés.

4.1.2.2 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique dans la canalisation PVC reliant les tamiseurs à la cuve « eaux blanches » n°2

Les photographies en Figure 16 montrent que la canalisation en PVC de DN 200 a été entièrement détruite (en miettes, pas de fragments retrouvés) sur une longueur de 30 m environ, ce qui laisse penser que la nitrocellulose a dû détoner à l'intérieur de la canalisation.

⁵ Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs (DRA-35) La résistance des structures aux actions accidentelles – Ineris DRA-2007-N° 46055/77288 en date du 10/01/2007.

Pour une telle canalisation en PVC présentant un diamètre interne de 200 mm, et une épaisseur de 4 mm, la pression de rupture⁶ a été estimée à 17 bar (en considérant une contrainte limite du PVC de 40 MPa). Toutefois, la canalisation ayant été entièrement réduite en miettes, la surpression a sans doute été supérieure.

Afin d'estimer la quantité minimale de produit qui aurait réagi dans la canalisation DN 200 en PVC, nous avons considéré que la totalité du volume interne du tronçon de canalisation détruit⁷ (soit 0,9 m³) a été pressurisé par les gaz de détonation sous 17 bar. L'énergie de pression associée s'élève alors à 5 340 kJ⁸.

En considérant une détonation du produit fini dans la canalisation, on calcule, à l'aide de l'énergie de détonation de la nitrocellulose à 14% de 6 211 kJ/kg, qu'une masse de NC à 14% de 860 g serait nécessaire pour libérer une telle énergie. En considérant une masse volumique de l'ordre de 1500kg/m³ pour le produit fini, on calcule qu'une telle quantité répartie uniformément sur les 30 m de longueur représenterait une épaisseur de l'ordre de 1 mm.

En considérant la détonation des fibres de NC (peu dense), présentant une énergie de décomposition de l'ordre de 3 000 kJ/kg, on calcule une masse de fibres de 1,780 kg. En considérant une masse volumique de l'ordre de 170 kg/m³, une telle quantité répartie uniformément sur les 30 m de longueur représenterait une épaisseur de fibres de l'ordre de 7 mm.

4.1.3 Estimation de la quantité de nitrocellulose énergétique dans la canalisation en acier reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaisseur 3

Les photographies en Figure 13 illustrent les dégâts constatés sur la canalisation en acier reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaisseur 3.

D'après les observations, un tronçon de canalisation DN 150 de 5 m de longueur a été totalement détruit, vraisemblablement à la suite de la détonation d'un dépôt de nitrocellulose dans la canalisation.

Etant donné le diamètre interne (150 mm), l'épaisseur supposée de l'ordre de 2 mm et la contrainte de ruine de l'acier Inox 304 L de l'ordre de 500 à 670 MPa, la pression de rupture de cette canalisation a été estimée de l'ordre de 130 à 180 bar. Sa destruction implique donc que sur le tronçon détruit, la surpression interne a dû être supérieure ou égale à 130 à 180 bar.

Le tronçon de canalisation de 5 m de long et 150 mm de diamètre interne présente un volume interne de 0,09 m³ environ. En considérant que tout ce volume est pressurisé sous 180 bar (respectivement 130 bar) par des gaz de détonation ($\gamma=1,3$), on calcule une énergie de pression 5 300 kJ (respectivement 3 800 kJ). Une telle énergie peut être libérée par la détonation :

- d'une masse de 850 g (respectivement 620 g) de nitrocellulose à 14%, ce qui représenterait une épaisseur de 3,5 mm (respectivement 2 mm) sur les 5 m de longueur en considérant le fond de canalisation uniformément rempli (comme avec un liquide) ,
- d'une masse fibres de NC de 1,767 kg (respectivement 1,27 kg), ce qui représenterait une épaisseur de fibres de 26 mm (respectivement 21 mm) sur les 5 m de longueur en considérant le fond de canalisation uniformément rempli (comme avec un liquide).

⁶ Pression uniformément répartie sur les parois internes d'un cylindre creux d'épaisseur e et de rayon R : $P=\sigma_e/R$ σ contrainte.

⁷ Canalisation présentant un diamètre interne de 200 mm, tronçon de 30 m de long.

⁸ Energie de pression = énergie de Brode = $DP \times V / (\gamma-1)$ avec DP la surpression dans le tronçon de volume V , et γ le rapport des chaleurs spécifiques des gaz de détonation, considéré égal à 1,3.

4.1.4 Conclusion

L'analyse des projections des fragments de la cuve non raccordée a permis d'estimer la quantité de nitrocellulose susceptible d'avoir détoné dans la cuve, en considérant trois hypothèses de modélisation d'explosion interne. Les résultats de cette analyse montrent que, selon les hypothèses retenues, **la détonation d'une quantité de nitrocellulose allant d'une quantité relativement limitée à quelques kilogrammes dans la cuve** serait suffisante pour engendrer les effets de projection observés. L'analyse des dégâts observés sur la toiture et la façade Sud du bâtiment montre que la détonation d'une masse de nitrocellulose de l'ordre du kilogramme dans la cuve permettrait d'engendrer les dégâts de surpression observés. **Ainsi, les différentes analyses convergent vers une quantité de l'ordre de 1 kg de nitrocellulose ayant susceptible d'avoir réagi dans la cuve non raccordée.**

L'analyse des dégâts observés sur la canalisation DN 200 en PVC en acier montre qu'une quantité de nitrocellulose de l'ordre de 0,86 kg à 1,78 kg (selon la nature du produit : dense ou en fibres peu denses) **a dû réagir dans ces tronçons de canalisation.**

Enfin **l'analyse des dégâts observés sur le tronçon de la canalisation DN 150 en acier montre qu'une quantité de nitrocellulose de l'ordre de 0,62 kg à 1,76 kg** (selon la nature du produit : dense ou en fibres peu denses) **a dû réagir dans ce tronçon de canalisation.**

4.2 Question N°2 du BEA-RI - Etude de la sensibilité de la nitrocellulose énergétique

La seconde question posée par le BEA-RI concerne la définition de la sensibilité de la nitrocellulose énergétique au choc, à la friction et à la température par des essais ou via la bibliographie, en fonction du mode de séchage, notamment au vu des conditions météo ayant précédé l'accident.

Dans un premier temps, l'Ineris s'est attaché à étudier la sensibilité aux stimuli mécaniques et la stabilité thermique d'échantillons prélevés le 17 août. Puis les résultats ont été comparés aux données de la littérature. Enfin, un état de l'art de l'effet du séchage de la NC a été effectué et sera mis en parallèle des conditions météorologiques et d'opération du bâtiment.

4.2.1 Sensibilité aux stimuli mécaniques et stabilité thermique des résidus prélevés

Lors de l'enquête, des résidus fibreux ou solides ont été observés dans la partie inférieure de la paroi intérieure de plusieurs canalisations tubulaires démontées ou endommagées, en partie extérieure de jonctions de canalisations et sur des brides démontées ou endommagées.

En particulier, la canalisation des « eaux blanches filtrées » contenait un tapis d'épaisseur estimée entre 0,5 mm et 1 cm de fibres blanches mais grises en surface.

Des prélèvements ont alors été effectués pour connaître la nature de ces fibres et leur sensibilité de manière comparée à la NC connue en tant que produit fini.

Les 3 premiers prélèvements ont été réalisés à l'étage sous le tamiseur tels qu'illustrés sur la Figure 22.



Figure 22 : Emplacement des prélèvements 1, 2 et 3



Figure 23 : Photo après prélèvement (1)



Figure 24 : Photo après prélèvement (2)



Figure 25 : Photo avant et après prélèvement (3)

Le prélèvement 4 a lieu sur la face interne d'un ensemble de canalisation démonté avant l'incident et sans traces apparentes de combustion.



Figure 26 : Emplacement du prélèvement 4

Les 4 échantillons ont été soumis à une analyse calorimétrique par DSC, et aux tests de sensibilité à l'impact et à la friction selon les moyens d'essai définis par le Manuel ONU d'épreuves et critères. Les rapports sont présentés en Annexe 2 à 6.

Dans le cadre des tests de sensibilité à l'impact et à la friction, les échantillons testés ont été placés à 40 °C pendant 1h avant essai, pour reproduire les conditions environnementales lors de l'accident et éviter de tester des échantillons réhumidifiés par les pompiers et l'environnement de stockage à l'Ineris.

prélèvement	Energie de décomposition	Energie minimale de réaction à l'impact	Energie minimale de réaction à la friction
1	3 600 J/g	Non testé	Non testé
2	3 410 J/g	Non testé	Non testé
3	2 240 J/g	3 J	324 N
4	2 980 J/g	4 J	360 N

La littérature confirme que les valeurs mesurées d'énergie de décomposition correspondent à de la NC à haute nitration (>12,5 %, type 'coton-poudre').

On observe que l'échantillon de NC prélevé à l'intérieur du tube PVC a une énergie notablement plus faible : 1 seul essai de DSC à 3 mg a été réalisé sur une masse de prélèvement de l'ordre du gramme non homogène. La représentativité est questionnable.

Il est également possible que la densité apparente ait une influence comme le cas de l'énergie d'explosion mesurable en bombe calorimétrique.

La littérature confirme que les valeurs mesurées de sensibilité correspondent à de la NC : très faible sensibilité à l'épreuve de friction (autour de 350 N), sensibilité notable à l'impact (3 J).

De même il est logique que la NC dense du tube démonté (Prélèvement 4) soit moins sensible au frottement que la NC fibreuse qui est moins dense, située à l'intérieur du tube PVC (Prélèvement 3).

La faible sensibilité à la friction de la NC n'est qu'apparente : comme la cellulose, la nitrocellulose peut produire en son sein ou avec d'autres matériaux des décharges électrostatiques (triboélectricité) pouvant aboutir à son initiation, tout particulièrement sur de la NC déstabilisée et/ou sèche.

Etant une fibre, la génération de charge par friction est facilitée (augmentation de la surface). Bien que neutre sur l'échelle de la triboélectricité, le coton peut produire des décharges électrostatiques par frottement avec lui-même : la probabilité est réduite en présence d'humidité. La NC est connue pour avoir une meilleure capacité à générer des charges et donc des décharges électrostatiques, car elle est employée dans des dispositifs de nano génération d'électricité⁹. De plus, la sensibilité de la NC varie énormément de 0.061 J en non confiné à 3.1 J en confiné et densifié¹⁰. A titre de comparaison, les gaz inflammables s'enflamment généralement entre 0.001 J et 0.050 J et les poussières non fines s'enflamment autour de 0.1 J.

La sensibilité des résidus est telle qu'attendue en comparaison avec la NC en tant que produit fini.

A titre de comparaison, 3 Joules de sensibilité à l'impact correspondent à un projectile de 60 g à 10 m/s, ou à une masse de 200 g qui tombe de 1,5 m ; c'est une valeur faible, très facilement atteignable avec un marteau manuellement.

4.2.2 Impact du séchage de la NC sur sa stabilité et sensibilité

Un état de l'art a été réalisé pour lister les paramètres influant significativement sur la sensibilité de la NC et étant pertinent dans le cadre cet accident.

Toutes traces d'acides dans l'eau, notamment provenant d'acide nitrique libre au sein des fibres de NC déstabilisent la NC.

Pour rappel, à cette étape du raffinage la présence d'acide libre dans les fibres demeure, tant que l'étape suivante de cuisson n'est pas réalisée : ce qui peut provoquer des inflammations spontanées à causes d'échauffement locaux par auto décomposition (hydrolyse par l'acide libre des groupes nitro qui conduit à libération d'acide nitrique hydrolysant d'autre groupe nitro, le tout produisant de la chaleur).

De plus, il est connu que l'humidification par l'eau a un impact sur la stabilité de la NC après séchage en réduisant l'énergie nécessaire à une décomposition de manière autoentretenu. Selon les essais réalisés par Katoh et al.¹¹, la température de décomposition de la NC sèche est de 150 °C, alors que pour la NC mouillée à 2-2.5 % en masse d'eau, cette température de décomposition baisse de 45 °C à 105 °C. De même certains minéraux présents dans les eaux de ville stabilisent ou déstabilisent la NC après séchage. Pour Guo et al.¹², la température de décomposition auto-accélérée (SADT, calculée) de produit fini comportant une majorité de NC passe de 117 °C sèche à 100 °C humidifiée avec de l'eau.

⁹ Hao-Yang Mi et al., « High-Performance Flexible Triboelectric Nanogenerator Based on Porous Aerogels and Electrospun Nanofibers for Energy Harvesting and Sensitive Self-Powered Sensing », *Nano Energy* 48 (1 juin 2018): 327-36, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.050>; Hisham Mattar et al., « Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications », no 3 (2020).

¹⁰ Thomas H. Pratt, *Electrostatic Ignitions of Fires and Explosions* (John Wiley & Sons, 2010); D.C. Agouridis, T.M. Gayle, et W.H. Griest, « Development of the Prototype Munitions Case Moisture Meter, Model ORNL-1. Final Report », 24 février 1993, <https://doi.org/10.2172/10173144>; Basil T. and Sheffield Oliver E. Fedoroff, *Encyclopedia of Explosives and Related Items Patr 2700 Volume 4* (Picatinny Arsenal, 1969), 4; Thomas M. Klapötke, *Energetic Materials Encyclopedia, Energetic Materials Encyclopedia* (De Gruyter, 2018), <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110442922/html>.

¹¹ Katsumi Katoh et al., « Thermal Behavior of Nitrocellulose with Inorganic Salts and Their Mechanistic Action », *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 35, n° 5 (2010): 461-67, <https://doi.org/10.1002/prop.200900074>; Katsumi Katoh et al., « Effect of Industrial Water Components on Thermal Stability of Nitrocellulose », *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99, n° 1 (1 janvier 2010): 159-64, <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0492-7>; Katsumi Katoh et al., « Influence of Water on the Thermal Stability of Nitrocellulose », s. d., 6.

¹² Song Guo et al., « Study on the Influence of Moisture Content on Thermal Stability of Propellant », *Journal of Hazardous Materials* 168, no 1 (30 août 2009): 536-41, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.073>.

La stabilité thermique de la NC est également aggravée avec le temps de séchage. En effet, pour Chai et al.¹³ qui ont étudié la variation du temps de séchage et du pourcentage d'eau dans la NC de départ, plus le séchage est lent plus la température de décomposition auto-accélérée (SADT, calculée) diminue, jusqu'à descendre à 43.5 °C pour 45 h de séchage à 60 °C. De même ils démontrent que la répétition de cycle d'humidification/séchage réduit cette température de décomposition auto-accélérée (SADT, calculée). Dans l'étude de l'influence des différents liquides employés pour stabiliser la NC en stockage, Wei et al.¹⁴ concluent que l'eau, l'isopropanol et l'éthanol abaissent l'énergie nécessaire à une décomposition de manière autoentretenu de la NC après séchage et recommandent de ne pas dépasser les températures suivantes pour du stockage :

NC seule	NC + eau	NC + éthanol	NC + isopropanol
54,5 °C	45,1 °C	47,2 °C	50,4 °C

Il est important de noter que toutes les études sur la NC sont réalisées sur des produits finis, et que l'accident étudié ici concerne des résidus de fabrication. Néanmoins les prélèvements ont pu prouver un comportement de ces résidus identique à la NC sous de forme produit fini. Ces études sont donc tout à fait applicables à ces résidus.

Comme il s'agit de résidus de NC post nitration ayant une réactivité semblable à de la NC à haute nitration, les résidus de NC restant après arrêt de la production ont subi un séchage depuis l'eau avec présence d'acide nitrique.

Du fait des conditions météorologiques où des températures de 38 °C ont été relevées par Météofrance le 3 août 2023 à 16 h 00 et de l'arrêt de la production à cet endroit depuis le 25 juin 2023, les résidus de NC présents dans les canalisations ont subi :

- un séchage lent de plusieurs jours,
- potentiellement des cycles de séchage/humidification.

Au moment de l'accident, les résidus de NC sont donc sensibles à une initiation d'origine mécanique, ou d'origine thermique pouvant résulter d'un échauffement local.

Il est également connu que la température de décomposition auto-accélérée diminue avec la quantité de produit (effet confinant).

Les résidus présents en grande quantité, notamment dans la canalisation des « eaux blanches filtrées », sont donc plus vulnérables que les autres à une initiation d'origine thermique.

Un confinement modéré de la NC suffit après inflammation à provoquer une décomposition. Le confinement des gaz de réaction issus de la décomposition de la NC accélère la décomposition de la NC jusqu'à dépasser un simple régime de combustion et atteindre une déflagration voire une détonation, générant alors des ondes de chocs.

Les résidus présents dans des canalisations, notamment en métal pour lesquels la résistance à la pression est plus importante comparé au canalisation PVC et favorisant le confinement, sont donc plus susceptibles d'entrer dans des régimes de décompositions engendrant les effets les plus destructeurs (déflagration et détonation).

¹³ Hua Chai et al., « Experimental Study on the Effect of Storage Conditions on Thermal Stability of Nitrocellulose », Applied Thermal Engineering 180 (5 novembre 2020): 115871, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115871>.

¹⁴ Wei, Rui Chao, Shen Shi Huang, Zhi Wang, Yu He, Richard Yuen, et Jian Wang. « Estimation on the Safe Storage Temperature of Nitrocellulose with Different Humectants ». Propellants, Explosives, Pyrotechnics 43, no 11 (2018): 1122-28. <https://doi.org/10.1002/prop.201800149>.

Nous n'avons pas pu déterminer l'influence de la taille des fibres de NC, ni l'influence du vieillissement de la NC en eau dans les conditions de production sur la stabilité de la NC. Néanmoins, un début de réponse peut être apporté en comparant la température de début de décomposition de la NC dans la littérature à celle des résidus étudiés ici : on observe une baisse d'environ 10 °C par rapport à la valeur moyenne de 165 °C relevée dans la littérature sur des essais comparables.

Malgré l'absence de données sur la totalité des propriétés physico-chimique des résidus de NC, les paramètres étudiés précédemment sont les plus impactants. En l'occurrence, ici leur influence va dans le même sens d'une déstabilisation de la NC.

4.3 Etude du contact de la nitrocellulose énergétique avec d'autres produits : butanol fort, produits cuivré graisseux

4.3.1 Question N°3 du BEA-RI

La troisième question posée par le BEA-RI concerne le contact de nitrocellulose énergétique avec du butanol fort (inscription présente sur la cuve eaux blanches nouvellement installée) et sa capacité à conduire à une réaction exothermique ;

La NC est stabilisée dans les alcools. Il est même recommandé de stocker la NC en eau ou en alcool. Le Butan-2-ol, le n-butanol et l'isobutanol ont été étudiés comme solvant dans les années 30-40 dans les processus de mise en forme de la NC en laques, sans remarques sur une quelconque incompatibilité. Il n'y a donc pas d'incompatibilité chimique connue entre la NC et le butanol pouvant conduire à une réaction exothermique.

4.3.2 Question N°4 du BEA-RI

La quatrième question posée par le BEA-RI concerne le contact de nitrocellulose énergétique avec le produit cuivré graisseux retrouvé sur site et sa capacité à conduire à une réaction exothermique.

En l'absence de connaissance sur la composition chimique exacte et dans l'incapacité de réaliser une étude expérimentale de la stabilité du mélange, l'Ineris a effectué des recherches en se basant sur des graisses cuivrées similaires : la présence de particules métalliques peut abaisser la stabilité thermique de la NC, néanmoins aucune incompatibilité chimique pouvant induire un échauffement de la NC notable n'est connue dans une échelle de temps de l'ordre de l'heure ou quelques jours.

Manuco a produit une étude de stabilité dans un rapport daté du 18/08/2022. Ainsi nous confirmons qu'une graisse cuivrée, la rouille ou un joint n'a pas d'influence significative à court terme sur de la NC. En revanche, nous émettons une réserve sur la méthodologie employée : les essais réalisés ne sont pas représentatifs d'un effet sur plusieurs mois et années, et la ou les techniques de mesure de l'effet du vieillissement ne sont pas décrites (pesée, analyse spectrométrie IR... ?).

5 Conclusion

A la demande du BEA-RI, l'Ineris a répondu à 4 questions en appui à l'analyse de l'accident survenu dans un atelier de production de nitrocellulose sur le site de Manuco à Bergerac, le 07 aout 2022.

Ces questions portaient sur :

- Estimation des niveaux de surpression, de la masse équivalente de TNT et de la quantité de nitrocellulose énergétique nécessaire au regard des dégâts visuels constatés sur le plan bâtementaire, en intégrant les effets missiles des projectiles retrouvés aux abords du bâtiment ;
- Définir la sensibilité de la nitrocellulose énergétique au choc, à la friction et à la température par des essais ou via la bibliographie, en fonction du mode de séchage, notamment au vu des conditions météo ayant précédé l'accident ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec du butanol fort (inscription présente sur la cuve eaux blanches nouvellement installée) peut conduire à une réaction exothermique ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec le produit cuivré graisseux retrouvé sur site peut conduire à une réaction exothermique.

L'Ineris a estimé la quantité de nitrocellulose énergétique susceptible d'avoir réagi à différents endroits du process sur la base des différents dégâts observés sur le bâtiment et sur les équipements du process. A la demande du BEA-RI, l'Ineris s'est concentré sur la canalisation DN150 en acier reliant la cuve « eaux blanches » n°1 à l'épaississeur 3, sur la canalisation en PVC DN200 reliant les tamiseurs à la cuve « eaux blanches » n°2 et sur la cuve non raccordée. Les différentes analyses menées semblent indiquer qu'une quantité de nitrocellulose de l'ordre de quelques 0,6 à 1,8 kg (selon la nature du produit : dense ou en fibres peu denses) aurait pu réagir dans les tronçons de canalisation DN150 en acier et DN200 en PVC. Une quantité de nitrocellulose de l'ordre de 1 kg serait susceptible d'avoir réagi dans la cuve non raccordée.

L'Ineris a estimé que les résidus fibreux dans et sur les différentes canalisations sont bel et bien de la nitrocellulose, possédant la même sensibilité et réactivité que la nitrocellulose connue et étudiée sous forme de produit fini. Ces résidus sont sensibles aux sollicitations mécaniques, notamment impact, et à l'échauffement. L'aspect fibreux de la nitrocellulose, tel qu'observé dans certaines canalisations, accentue le risque de décharge électrostatique et d'échauffement local. Une fois la nitrocellulose localement initiée, le confinement en canalisation permet une propagation rapide. De même, ce confinement accentue les effets, vers des explosions plus destructrices et génératrices de fragments à plus hautes énergies, ce qui accroît le risque d'effets dominos.

Plusieurs études scientifiques montrent que des températures dans la plage de 43-45°C peuvent théoriquement suffire pour initier une combustion de nitrocellulose de manière auto entretenue, si cette dernière est lentement séchée depuis l'eau : on peut donc en conclure que, avec les températures caniculaires et du fait de quantités non négligeables de nitrocellulose relevées dans des réseaux d'eaux filtrées, l'opération de maintenance s'est déroulée en présence de nitrocelluloses fortement déstabilisées.

Il n'existe pas d'incompatibilité chimique avec les éléments en contact - à savoir le butanol et la graisse cuivrée - avec la nitrocellulose au moment de la maintenance pouvant expliquer à elle seule la réaction observée à l'endroit de l'intervention.

6 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Sollicitation du BEA-RI en date du 24 septembre 2022 – 1 page ;
- Annexe 2 : Fiche d'essais à l'épreuve de frottement : prélèvement 3 – 2 pages ;
- Annexe 3 : Fiche d'essais à l'épreuve d'impact : prélèvement 3 – 2 pages ;
- Annexe 4 : Fiche d'essais à l'épreuve de frottement : prélèvement 4 – 2 pages ;
- Annexe 5 : Fiche d'essais à l'épreuve d'impact : prélèvement 4 – 2 pages ;
- Annexe 6 : Compte rendu d'essais DSC – 5 pages.

7 Références

- Agouridis, D.C., T.M. Gayle, et W.H. Griest. « Development of the Prototype Munitions Case Moisture Meter, Model ORNL-1. Final Report », 24 février 1993. <https://doi.org/10.2172/10173144>.
- Chai, Hua, Qiangling Duan, Huiqi Cao, Mi Li, Kaixuan Qi, Jinhua Sun, et Xiaoli Yang. « Experimental Study on the Effect of Storage Conditions on Thermal Stability of Nitrocellulose ». *Applied Thermal Engineering* 180 (5 novembre 2020): 115871. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115871>.
- Guo, Song, Qingsong Wang, Jinhua Sun, Xin Liao, et Ze-shan Wang. « Study on the Influence of Moisture Content on Thermal Stability of Propellant ». *Journal of Hazardous Materials* 168, n° 1 (30 août 2009): 536-41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.073>.
- Katoh, Katsumi, Eiko Higashi, Katsuyuki Nakano, Shunsuke Ito, Yusuke Wada, Junichi Kasamatsu, Hiroshi Miya, Masaaki Yamamoto, et Yuji Wada. « Thermal Behavior of Nitrocellulose with Inorganic Salts and Their Mechanistic Action ». *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 35, n° 5 (2010): 461-67. <https://doi.org/10.1002/prop.200900074>.
- Katoh, Katsumi, Shunsuke Ito, Yuji Ogata, Jun-ichi Kasamatsu, Hiroshi Miya, Masaaki Yamamoto, et Yuji Wada. « Effect of Industrial Water Components on Thermal Stability of Nitrocellulose ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 99, n° 1 (1 janvier 2010): 159-64. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0492-7>.
- Katoh, Katsumi, Tsutomu Soramoto, Eiko Higashi, Shuhei Kawaguchi, Kosuke Kumagae, Shunsuke Ito, Yuji Wada, Katsuyuki Nakano, et Mitsuru Arai. « Influence of Water on the Thermal Stability of Nitrocellulose », s. d., 6.
- Klapötke, Thomas M. *Energetic Materials Encyclopedia. Energetic Materials Encyclopedia*. De Gruyter, 2018. <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/9783110442922/html>.
- Mattar, Hisham, Zahraa Baz, Ahmed Saleh, Ahmed S A Shalaby, Ahmed Elsayed Azzazy, Hesham Salah, et Ibrahim Ismail. « Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications », n° 3 (2020).
- Mi, Hao-Yang, Xin Jing, Qifeng Zheng, Liming Fang, Han-Xiong Huang, Lih-Sheng Turng, et Shaoqin Gong. « High-Performance Flexible Triboelectric Nanogenerator Based on Porous Aerogels and Electrospun Nanofibers for Energy Harvesting and Sensitive Self-Powered Sensing ». *Nano Energy* 48 (1 juin 2018): 327-36. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.03.050>.
- OFFICE OF NAVAL RESEARCH ARLINGTON VA. « Detonation, Proceedings ». Pasadena, California, 1970. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD0751413>.
- Oliver E. Fedoroff, Basil T. and Sheffield. *Encyclopedia of Explosives and Related Items Patr 2700 Volume 4*. Picatinny Arsenal, 1969.
- Pratt, Thomas H. *Electrostatic Ignitions of Fires and Explosions*. John Wiley & Sons, 2010.

Annexe 1
Sollicitation du BEA-RI en date du 22 septembre 2022
1 page

Le BEA-RI a décidé le 4 août 2022 d'ouvrir une enquête sur l'évènement survenu le mercredi 3 août 2022 au sein de l'entreprise Manuco, site classé Seveso seuil Haut et situé à Bergerac.

Deux enquêteurs du BEA-RI se sont rendus sur site accompagné d'agents de votre institut. Selon les premiers éléments de l'enquête, cet accident semble être la conséquence d'une série d'explosions dans le cadre de travaux de maintenance au sein du bâtiment incriminé.

Dans la continuité des constats conjoints dressés lors de la visite sur site, nous souhaiterions mobiliser l'expertise de l'Ineris, dans le cadre de sa coopération avec le BEA-RI, pour confirmer par des analyses les éléments suivants :

- Estimation des niveaux de surpression, de la masse équivalente de TNT et de la quantité de nitrocellulose énergétique nécessaire au regard des dégâts visuels constatés sur le plan bâtementaire, en intégrant les effets missiles des projectiles retrouvés aux abords du bâtiment 75 ;
- Définir la sensibilité de la nitrocellulose énergétique au choc, à la friction et à la température par des essais ou via la bibliographie, en fonction du mode de séchage, notamment au vu des conditions météo ayant précédé l'accident ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec du butanol fort (inscription présente sur la cuve eaux blanches nouvellement installée) peut conduire à une réaction exothermique ;
- Déterminer si le contact de nitrocellulose énergétique avec le produit cuivré graisseux retrouvé sur site peut conduire à une réaction exothermique.

Cette expertise pourra autant que de besoins s'appuyer sur des essais en laboratoire selon des protocoles qui seront présentés aux enquêteurs.

Nous souhaiterions pouvoir disposer de vos conclusions au travers d'un rapport (au format pdf) selon un calendrier qui sera défini entre vos équipes et les enquêteurs en charge de l'affaire.

Fait à la Défense, le 24 septembre 2022



Henri KALTEMBACHER

Annexe 2

Fiche d'essais à l'épreuve de frottement : prélèvement 3

2 pages

EPREUVE DE FROTTEMENT BAM - EPREUVE 3B)I)

Nota : ce document a été émis et est géré par DRA/ SUPP / MERC

INFORMATIONS					
Numéro d'essais	13	Date de l'essai	29/09/2022	N° Prestation	Nitrocellulose

RENSEIGNEMENTS SUR LE PRODUIT	
Nom du produit	Nitrocellulose Bergerac (Tube PVC)
Nom du client	BEARI
N° de réception	22A1E002
Date de réception à L'INERIS	17/08/2022
Aspect	Nitrocellulose

Préparation de l'échantillon :	
<input type="checkbox"/>	Substance pulvérulente est tamisée (maille de 0,5 mm)
<input type="checkbox"/>	Substance comprimée, coulée ou condensée est désagrégée et tamisée (maille de 0,5 mm)
<input type="checkbox"/>	Substance sous forme de pâte est testé à l'état sec si possible (sinon après avoir enlevé la plus grande partie de diluent)

Informations complémentaires	
------------------------------	--

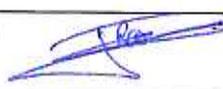
REFERENCES DES MATERIELS UTILISES					
<input checked="" type="checkbox"/>	Appareil à frottement	M-A1-8086	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2043
<input checked="" type="checkbox"/>	Plaquettes de porcelaine	15AG462	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2044
<input checked="" type="checkbox"/>	Crayons de porcelaine	09AH610	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2045
<input type="checkbox"/>	Tamis (maille de 0,5 mm)		<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2046
			<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2047

CONTRÔLE AVANT ESSAI	
<input checked="" type="checkbox"/>	Vérification de l'équilibrage du bras de charge

RESULTAT DE L'EPREUVE					
Force limite ⁽¹⁾ :	324	N	Résultat :	<input type="checkbox"/>	Positif (Force limite < 80 N)
				<input checked="" type="checkbox"/>	Négatif (Force limite ≥ 80 N)

⁽¹⁾ Force d'appui la plus basse pour laquelle il a été observé au moins une « explosion » sur six essais

OBSERVATIONS	
--------------	--

OPERATEUR(S)		
Nom et Visa de l'opérateur	J. RASSON	N. Apchin
		

EPREUVE DE FROTTEMENT BAM - EPREUVE 3B)I)

RESULTATS DES ESSAIS⁽¹⁾

Force N	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Observations
360	-	-	-	-	-	+	
324	-	-	-	-	-	-	
288							
252							
240							
216							
192							
180							
168							
160							
144							
128							
120							
112							
108							
96							
84							
80							
72							
64							
60							
56							
54							
48							
42							
40							
36							
32							
30							
28							
24							
20							
18							
16							
14							
12							
10							
9							
8							
7							
6							
5							

¹ Positif (+) S'il se produit une explosion (crépitements, bruit intense ou inflammation),

Négatif (-) S'il se produit une décomposition (changement de couleur, dégagement d'odeur) ou aucune réaction.

Annexe 3
Fiche d'essais à l'épreuve d'impact : prélèvement 3
2 pages

FICHE D'ESSAIS - EPREUVE 3A)II): EPREUVE AU MOUTON DE CHOC BAM

Nota : ce document a été émis et est géré par DRA/ SUPP / MERC

INFORMATIONS

Numéro d'essais	35	Date de l'essai	29/09/2022	N° Prestation	Nitrocellulose
-----------------	----	-----------------	------------	---------------	----------------

RENSEIGNEMENTS SUR LE PRODUIT

Nom du produit	Nitrocellulose Bergerac (Tube PVC)
Nom du client	BEARI
N° de réception	22A1E002
Date de réception	17/08/2022
Aspect	Nitrocellulose

Préparation pour les échantillons solides :

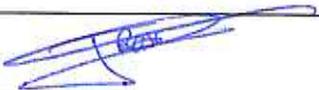
- Substance pulvérulente est tamisée (maille de 0,5 mm)
- Substance comprimée, coulée ou condensée est désagrégée et tamisée (maille de 0,5 mm)
- Substance fabriquée sous forme de charges est testée sous forme de disques (pastilles) d'environ 4 mm de diamètre et 3mm d'épaisseur

Informations complémentaires

REFERENCES DES MATERIELS UTILISES

<input checked="" type="checkbox"/>	Appareil Mouton de choc	M-A1-8009	<input type="checkbox"/>	Chargette	M-A1-2043
<input type="checkbox"/>	Jeu de pige/hausse	M-A1-0218	<input type="checkbox"/>	Chargette	M-A1-2044
<input checked="" type="checkbox"/>	Bagues	22AP585	<input type="checkbox"/>	Chargette	M-A1-2045
<input checked="" type="checkbox"/>	Etampes	22AP584	<input type="checkbox"/>	Chargette	M-A1-2046
<input type="checkbox"/>	Tamis (maille de 0,5 mm)	M-A1-	<input type="checkbox"/>	Chargette	M-A1-2047
<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>		

OPERATEUR(S)

Nom et Visa de l'opérateur	J. RASSON	N. Apchin
		

FICHE D'ESSAIS - EPREUVE 3A)II): EPREUVE AU MOUTON DE CHOC BAM

RESULTATS DES ESSAIS n°

(1)

Energie d'impact (J)	Masse (kg)	Hauteur (cm)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Observations
49	10	50							
39	10	40							
34	10	35							
30	5	60							
25	5	50							
20	5	40							
15	5	30							
10	5	20	+						Bruit/Odeur
7	5	15		+					Bruit/Odeur
5	1	50			+				Bruit/Odeur
4	1	40				+			Bruit/Odeur
3	1	30					-	+	
2	1	20							
1	1	10							

Positif (+) S'il se produit une explosion (avec bruit d'explosion plus ou moins fort ou inflammation),

Négatif (-) S'il se produit une décomposition (sans flamme, ni explosion) ou aucune réaction.

RESULTAT DE L'EPREUVE

Energie limite d'impact ⁽¹⁾ :	3	J	Résultat :	<input type="checkbox"/>	Positif (Energie d'impact < 2 J)
				<input checked="" type="checkbox"/>	Négatif (Energie d'impact > 2 J)

(1) Energie d'impact la plus basse pour laquelle il a été observé au moins une « explosion » sur six essais

OBSERVATIONS

Annexe 4
Fiche d'essais à l'épreuve de frottement : prélèvement 4
2 pages

EPREUVE DE FROTTEMENT BAM - EPREUVE 3B)I)

Nota : ce document a été émis et est géré par DRA/ SUPP / MERC

INFORMATIONS

Numéro d'essais	14	Date de l'essai	29/09/2022	N° Prestation	Nitrocellulose
-----------------	----	-----------------	------------	---------------	----------------

RENSEIGNEMENTS SUR LE PRODUIT

Nom du produit	Nitrocellulose Bergerac (Tube démonté)
Nom du client	BEARI
N° de réception	22A1E002
Date de réception à L'INERIS	17/08/2022
Aspect	Nitrocellulose

Préparation de l'échantillon :

- Substance pulvérulente est tamisée (maille de 0,5 mm)
 Substance comprimée, coulée ou condensée est désagrégée et tamisée (maille de 0,5 mm)
 Substance sous forme de pâte est testé à l'état sec si possible (sinon après avoir enlevé la plus grande partie de diluent)

Informations complémentaires

REFERENCES DES MATERIELS UTILISES

<input checked="" type="checkbox"/>	Appareil à frottement	M-A1-8086	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2043
<input checked="" type="checkbox"/>	Plaquettes de porcelaine	15AG462	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2044
<input checked="" type="checkbox"/>	Crayons de porcelaine	09AH610	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2045
<input type="checkbox"/>	Tamis (maille de 0,5 mm)		<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2046
			<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2047

CONTRÔLE AVANT ESSAI

- Vérification de l'équilibrage du bras de charge

RESULTAT DE L'EPREUVE

Force limite⁽¹⁾ :	360	N	Résultat :	<input type="checkbox"/> Positif (Force limite < 80 N)
				<input checked="" type="checkbox"/> Négatif (Force limite ≥ 80 N)

⁽¹⁾ Force d'appui la plus basse pour laquelle il a été observé au moins une « explosion » sur six essais

OBSERVATIONS

OPERATEUR(S)

	J. RASSON	N. Apchin
Nom et Visa de l'opérateur		

EPREUVE DE FROTTEMENT BAM - EPREUVE 3B)I)

RESULTATS DES ESSAIS⁽¹⁾

Force N	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Observations
360	-	-	-	-	-	-	
324							
288							
252							
240							
216							
192							
180							
168							
160							
144							
128							
120							
112							
108							
96							
84							
80							
72							
64							
60							
56							
54							
48							
42							
40							
36							
32							
30							
28							
24							
20							
18							
16							
14							
12							
10							
9							
8							
7							
6							
5							

¹ Positif (+) S'il se produit une explosion (crépitements, bruit intense ou inflammation),

Négatif (-) S'il se produit une décomposition (changement de couleur, dégagement d'odeur) ou aucune réaction.

Annexe 5
Fiche d'essais à l'épreuve d'impact : prélèvement 4
2 pages

FICHE D'ESSAIS - EPREUVE 3A)II): EPREUVE AU MOUTON DE CHOC BAM

Nota : ce document a été émis et est géré par DRA/ SUPP / MERC

INFORMATIONS

Numéro d'essais	36	Date de l'essai	29/09/2022	N° Prestation	Nitrocellulose
-----------------	----	-----------------	------------	---------------	----------------

RENSEIGNEMENTS SUR LE PRODUIT

Nom du produit	Nitrocellulose Bergerac (Tube démonté)
Nom du client	BEARI
N° de réception	22A1E002
Date de réception	17/08/2022
Aspect	Nitrocellulose

Préparation pour les échantillons solides :

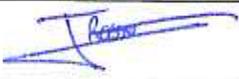
- Substance pulvérulente est tamisée (maille de 0,5 mm)
- Substance comprimée, coulée ou condensée est désagrégée et tamisée (maille de 0,5 mm)
- Substance fabriquée sous forme de charges est testée sous forme de disques (pastilles) d'environ 4 mm de diamètre et 3mm d'épaisseur

Informations complémentaires

REFERENCES DES MATERIELS UTILISES

<input checked="" type="checkbox"/>	Appareil Mouton de choc	M-A1-8009	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2043
<input type="checkbox"/>	Jeu de pige/hausse	M-A1-0218	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2044
<input checked="" type="checkbox"/>	Bagues	22AP585	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2045
<input checked="" type="checkbox"/>	Etampes	22AP584	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2046
<input type="checkbox"/>	Tamis (maille de 0,5 mm)	M-A1-	<input type="checkbox"/>	Chargeur	M-A1-2047
<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>		

OPERATEUR(S)

Nom et Visa de l'opérateur	J. RASSON	N. Apchin
		

FICHE D'ESSAIS - EPREUVE 3A)II): EPREUVE AU MOUTON DE CHOC BAM

RESULTATS DES ESSAIS n°

(1)

Energie d'impact (J)	Masse (kg)	Hauteur (cm)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Observations
49	10	50							
39	10	40							
34	10	35							
30	5	60							
25	5	50							
20	5	40							
15	5	30							
10	5	20	+						Bruit
7	5	15	-	+					Bruit
5	1	50	+						Bruit
4	1	40	-	+					Bruit
3	1	30	-	-	-	-	-	-	
2	1	20							
1	1	10							

Positif (+) S'il se produit une explosion (avec bruit d'explosion plus ou moins fort ou inflammation),

Négatif (-) S'il se produit une décomposition (sans flamme, ni explosion) ou aucune réaction.

RESULTAT DE L'EPREUVE

Energie limite d'impact ⁽¹⁾ :	4	J	Résultat :	<input type="checkbox"/>	Positif (Energie d'impact < 2 J)
				<input checked="" type="checkbox"/>	Négatif (Energie d'impact > 2 J)

⁽¹⁾ Energie d'impact la plus basse pour laquelle il a été observé au moins une « explosion » sur six essais

OBSERVATIONS

Annexe 6
Compte rendu d'essais DSC
5 pages

Nom du RA	N. APCHIN	Client	SANOFI
Date de renseignement de la fiche	12/10/2022	Demande de travail faite par le RA	<input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
Code Prestation	209316	Contribution Labo	209316
Fiche de sécurité (FDS) disponible	<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	Remarques :	

Rédacteur / Opérateur :	Peggy GRUEZ		
<i>Nature des Produits</i>	N° d'échantillon (Léopard)	Quantité ou volume (g ou ml)	Famille de produit ou remarques
Résidu de nitrocellulose 1 – Tube démonté	22A1E002-1	3 mg	Explosif
Résidu de nitrocellulose 2 – Tube PVC	22A1E002-2	3 mg	Explosif
Résidu de nitrocellulose 3 – Résidu tube accident n°1	22A1E002-3	3 mg	Explosif
Résidu de nitrocellulose 4 – Résidu tube accident n°2	22A1E002-4	3 mg	Explosif

Essai n° :	Nom du produit	Masse d'échantillon (mg)	Condition de chauffe
DSC-4903	Tube démonté	2,2	De 30 à 400°C à 5°C/min
DSC-4904	Tube PVC	2,9	De 30 à 400°C à 5°C/min
DSC-4905	Tube accident n°1	2,4	De 30 à 400°C à 5°C/min
DSC-4906	Tube accident n°2	2,7	De 30 à 400°C à 5°C/min

DSC 131 EVO :			
Creusets utilisés :	Inox fermé <input checked="" type="checkbox"/>	Inox ouvert <input type="checkbox"/>	Autre <input type="checkbox"/>
Gaz utilisé :	Azote <input type="checkbox"/>	Air <input type="checkbox"/>	Autre <input type="checkbox"/>
Rampe de chauffe :	5°C/min <input checked="" type="checkbox"/>		Autre <input type="checkbox"/>
Température maximale :	400°C <input checked="" type="checkbox"/>	500°C <input type="checkbox"/>	Autre <input type="checkbox"/>
Balance utilisée n° :M-AE-0019			

Description de l'équipement

Le calorimètre 131 Evo

Le calorimètre DSC (Differential Scanning Calorimeter) mesure la différence de flux thermique dégagé entre un échantillon et une référence, lorsqu'ils sont placés dans un four et soumis à une loi de chauffe linéaire de la température ambiante à 400°C. Les résultats sont présentés sous forme de courbes appelée thermogramme. La température du four (en °C) est en abscisse et le flux de chaleur (en mW) en ordonnée. Un événement thermique tel qu'une transition de phase, un changement de chaleur spécifique, une réaction ou une décomposition chimique, se traduit par un pic sur le signal de l'acquisition de données (Figure 2). Ce pic peut être au-dessus ou au-dessous de la ligne de base traduisant respectivement une exothermie ou une endothermie.

L'amplitude de ce pic correspond à la puissance thermique libérée et sa surface représente l'énergie associée.

De cette façon, on peut :

- Mettre facilement en évidence tous phénomènes endothermiques ou exothermiques,
- Déterminer les températures auxquelles ont lieu ces phénomènes,
- Déterminer l'énergie associée à l'évènement thermique en intégrant la surface du pic.

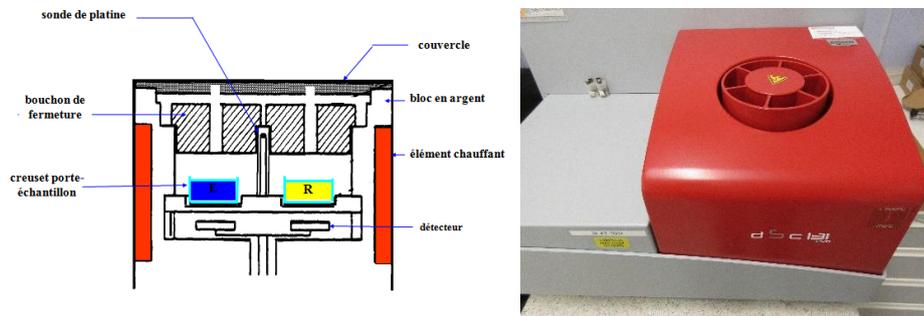


Figure 1 : Schéma et cliché photographique du calorimètre à balayage différentiel DSC 131 EVO.

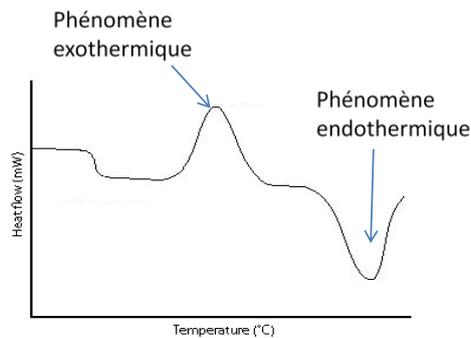


Figure 2 : Exemple de thermogramme obtenu en DSC.

Mode opératoire

L'échantillon à analyser a été introduit dans un creuset d'un volume de 30 µL. Le creuset a ensuite été placé dans un four et soumis à une chauffe de 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 400°C.

DSC-4903

L'essai est réalisé avec 2,2 mg de résidu de nitrocellulose issu du tube démonté introduit dans un creuset inox F30 fermé sous air de l'ambiante à 400°C avec une rampe de chauffe de 5°C/min.

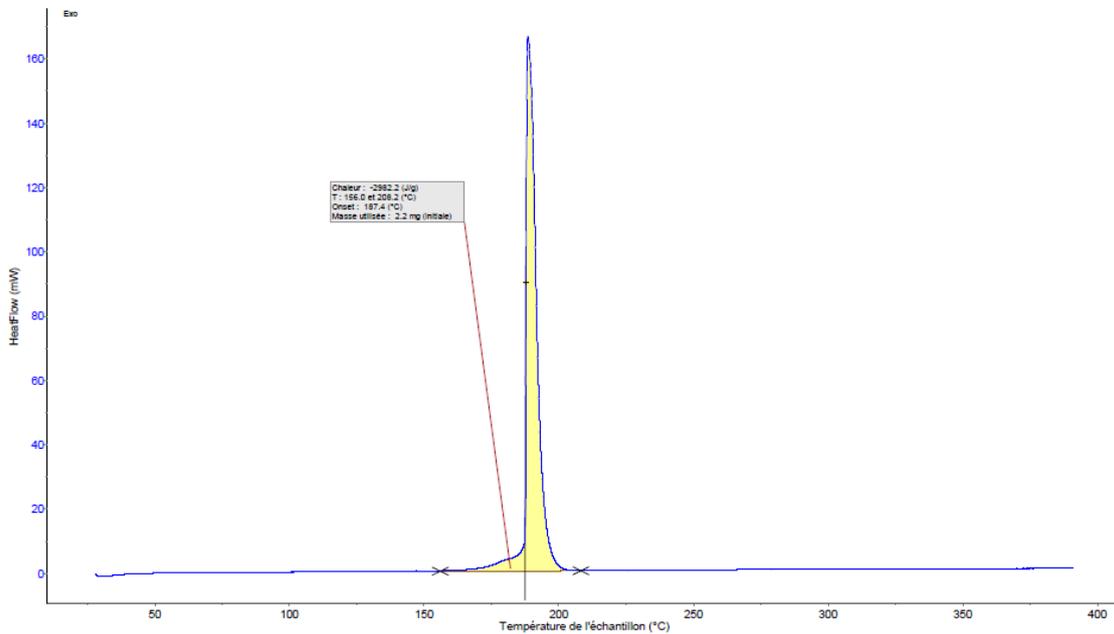


Figure 3 : Thermogramme de l'essai sur le résidu de nitrocellulose issu du tube démonté.

DSC-4904

L'essai est réalisé avec 2,9 mg de résidu de nitrocellulose issu du tube PVC introduit dans un creuset inox F30 fermé sous air de l'ambiante à 400°C avec une rampe de chauffe de 5°C/min.

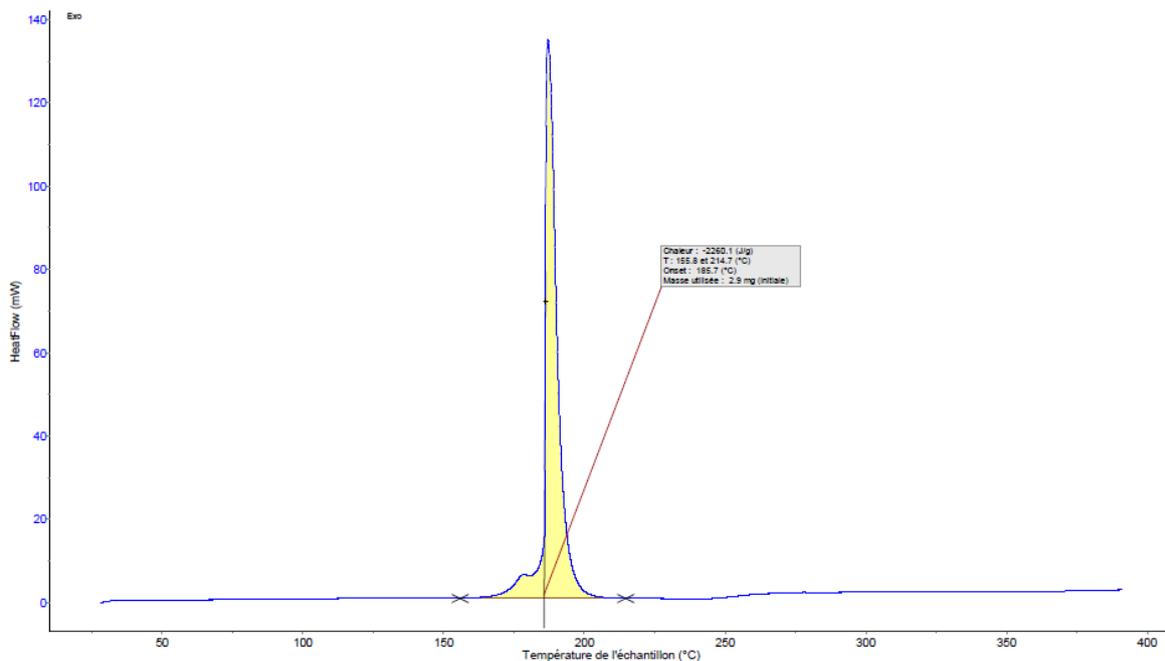


Figure 4 : Thermogramme de l'essai sur le résidu de nitrocellulose issu du tube PVC.

DSC-4905

L'essai est réalisé avec 2,4 mg de résidu de nitrocellulose issu du tube accident n°1 introduit dans un creuset inox F30 fermé sous air de l'ambiante à 400°C avec une rampe de chauffe de 5°C/min.

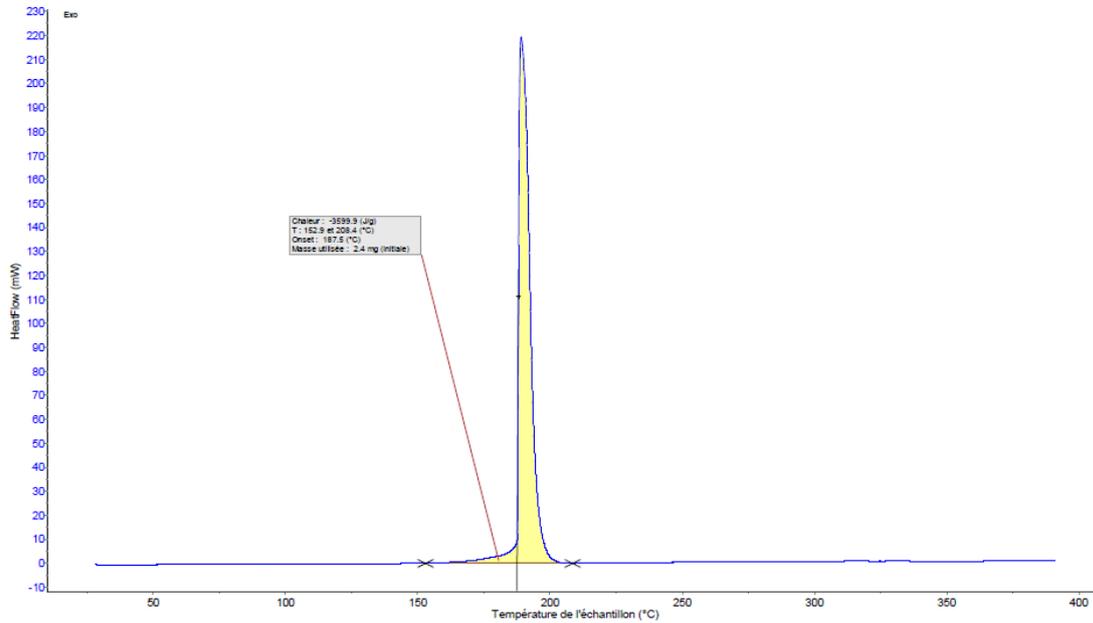


Figure 5 : Thermogramme de l'essai sur le résidu de nitrocellulose issu du tube accident n°1.

DSC-4906

L'essai est réalisé avec 2,7 mg de résidu de nitrocellulose issu du tube accident n°2 introduit dans un creuset inox F30 fermé sous air de l'ambiante à 400°C avec une rampe de chauffe de 5°C/min.

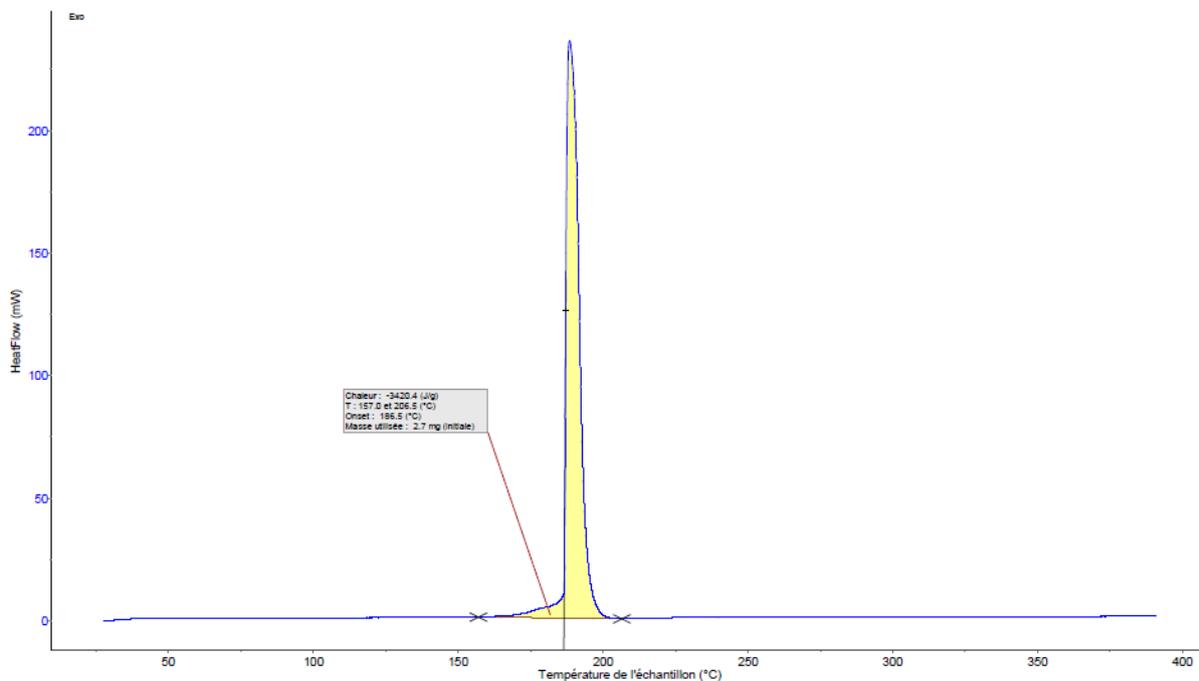


Figure 6 : Thermogramme de l'essai sur le résidu de nitrocellulose issu du tube accident n°2.

Essai	Masse initiale (mg)	Plage de température (°C)	Energie dégagée (J/g) *	Observations
DSC-4903	2,2	156,0/208,2	2982 ± 142	On observe une exothermie initiée vers 156°C et finissant vers 208°C avec une enthalpie totale de l'ordre de -2982 J/g.
DSC-4904	2,9	155,8/214,7	2260 ± 80	On observe une exothermie initiée vers 156°C et finissant vers 215°C avec une enthalpie totale de l'ordre de -2260 J/g.
DSC-4905	2,4	152,9/208,4	3560 ± 155	On observe une exothermie initiée vers 153°C et finissant vers 208°C avec une enthalpie totale de l'ordre de -3560 J/g.
DSC-4906	2,7	157,0/206,5	3420 ±132	On observe une exothermie initiée vers 157°C et finissant vers 207°C avec une enthalpie totale de l'ordre de -3420 J/g.

Tableau 1 : Résultats des essais en DSC.

* L'incertitude de la mesure est liée à la précision de la pesée ± 0,1 mg.

En défaut d'air, on admet qu'une réaction thermique commence à devenir conséquente, en termes d'énergie libérée, à partir de -300 J/g.

Ces observations permettent d'admettre une réaction conséquente, en termes d'énergie libérée, des produits à partir d'environ 155°C.

