

ANNEXE 6.2

CARACTERISTIQUES DE DECOMPOSITION DES OXYDANTS CHLORES : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

1. Décomposition thermique des Isocyanurates et de l'hypochlorite de calcium : vitesse de décomposition et caractéristiques des gaz d'émission.	3
2. Décomposition thermique des Isocyanurates.....	4
3. Décomposition thermique de l'hypochlorite de calcium.....	8
4. Références bibliographiques :.....	11

1. Décomposition thermique des Isocyanurates et de l'hypochlorite de calcium : vitesse de décomposition et caractéristiques des gaz d'émission.

Commençons d'abord par rappeler les définitions du Code NFPA 430 – édition 2004 (de la National Fire Protection Association, référence dans ce domaine aux USA) de classer les différents matériaux oxydants.

3.3.7 Oxydant " Matériau libérant facilement de l'oxygène ou d'autres gaz oxydants, activant/provoquant volontiers la combustion de matériaux combustibles et qui peut subir une décomposition auto-entretenue vigoureuse suite à une contamination ou à l'exposition à la chaleur."

3.3.7.1 Oxydant de Classe 1 " Oxydant qui n'augmente pas, même de manière modérée, la vitesse de décomposition des matériaux combustibles avec lesquels il entre en contact dans un incendie "

3.3.7.1 Oxydant de Classe 2 " Oxydant qui augmente, de manière modérée, la vitesse de décomposition des matériaux combustibles avec lesquels il entre en contact dans un incendie "

3.3.7.1 Oxydant de Classe 3 " Oxydant qui augmente, de manière sévère, la vitesse de décomposition des matériaux combustibles avec lesquels il entre en contact dans un incendie "

3.3.7.1 Oxydant de Classe 4 " Oxydant qui peut donner lieu à une réaction explosive en cas de contamination ou de choc physique et qui augmente, de manière sévère, la vitesse de décomposition des matériaux combustibles avec lesquels il entre en contact dans un incendie "

Les oxydants chlorés les plus largement employés pour le traitement des eaux de piscine sont les suivants :

L'hypochlorite de calcium souvent appelé Hypocal (Calhypo en anglais) de formule brute $[Ca(ClO^-)_2, xH_2O]$.

Acide trichloroisocyanurique souvent appelé « trichloro » ou ATCC (TCCA en anglais), de formule brute $[C_3Cl_3N_3O_3]$.

Dichloroisocyanurate de sodium souvent appelé « dichloro » ou NaDCC dont il existe une forme anhydre, NaDCC, et une forme dihydratée que l'on désigne sous l'abréviation NaDCC.2H₂O. La forme dihydratée est la plus employée. La formule brute de la forme anhydre est $[C_3Cl_2N_3O_3Na]$ alors que celle de la forme hydratée est $[C_3Cl_2N_3O_3Na.2H_2O]$

Il existe une variante chimique du dichlorodisocyanurate de sodium anhydre qui est le dichloroisocyanurate de potassium anhydre, de formule brute $[C_3Cl_2N_3O_3K]$ et que l'on désigne sous l'abréviation KDCC mais celle-ci n'est plus guère employée.

Le « trichloro » et les différents « dichloro » appartiennent tous à la famille des oxydants chlorés isocyanurés plus communément appelés isocyanurates voire « isos ».

Bien qu'il soit souvent admis que l'hypochlorite de calcium et les isocyanurates libèrent du chlore gazeux Cl₂ au moment de leur décomposition, il faut distinguer les décompositions « froides » des décompositions « thermiques ». Dans le cas des décompositions froides, par exemple le mélange d'une solution chlorée et d'une solution d'acide chlorhydrique, le chlore gazeux généré est stable et n'évolue pas dans le temps.

En revanche, dans le cas des décompositions thermiques, c'est-à-dire des décompositions intervenant à des températures supérieures à 500°C et en présence d'humidité (configuration classique dans les incendies), le chlore initialement généré sous forme Cl₂ est immédiatement converti en chlorure d'hydrogène HCl, beaucoup plus stable à cette température, selon la réaction suivante : $2 Cl_2 + 2 H_2O \Rightarrow 4 HCl + O_2 (A)$.

2. Décomposition thermique des Isocyanurates

Le Tableau 1 regroupe l'ensemble des analyses réalisées sur les gaz émis par la décomposition de différents isocyanurates (B). Ces résultats sont exprimés en % volumique relatifs à l'ensemble des gaz émis par les échantillons au moment de leur décomposition. La partie gauche présente les résultats de décompositions réalisées sous vide et à 300°C, la partie droite, ceux obtenus suite à la mise en contact des échantillons avec une flamme et à l'air libre. La taille des échantillons est de l'ordre de 0,1 grammes et ils sont évidemment sans emballages.

Tableau 1 – résultats exprimés en % volumiques						
Gaz identifiés	Sous vide et 300°C			A l'air libre et avec une flamme		
	KDCC	NaDCC	TCCA	KDCC	NaDCC	TCCA
Chlore Cl ₂	0,6 – 7,0	0,7 – 7,0	23,0 – 29,0	2,6 – 7,0	0,7 – 7,0	23,0 – 29,0
Phosgène COCl ₂	0,0 – 0,7	0,0	0,0 – 0,5	0,0 – 0,4	0,0	0,0 – 0,5
Chlorure de cyanogène CNCl	0,3 – 7,5	0,3 – 10,0	0,5 – 0,6	4,0 – 7,5	1,1 – 3,0	0,5 – 0,6
Cyanogène C ₂ N ₂	0,02 – 6,0	0,03 – 11,0	0,0 – 0,05	3,1 – 6,0	1,3 – 2,6	0,0 – 0,05
Acide Cyanique HOCN	0,0 – 11,0	0,0 – 5,0	0,0 – 0,2	0,0 – 0,8	3,6 – 5,0	0,0 – 0,2
Cyanure d'hydrogène HCN	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Dioxyde de carbone CO ₂	42,0 – 52,0	50,0 – 65,0	12,0 – 13,0	42,0 – 52,0	50,0 – 54,0	12,0 – 13,0
Chlorure d'hydrogène HCl	2,0 – 5,0	1,5 – 5,6	10,0 – 15,0	2,0 – 5,0	3,0 – 5,2	10,0 – 15,0
Oxygène O ₂	0,0	0,0 – 0,1	0,0 – 0,3	0,0	0,0 – 0,1	0,0 – 0,3
Azote N ₂	30,0 – 37,0	22,0 – 34,0	47,0 – 48,0	30,0 – 37,0	29,0 – 34,0	47,0 – 48,0
Monoxyde de carbone CO						
Trichlorure d'azote NCl ₃						

Le Tableau 2 présente les analyses réalisées sur les gaz émis par la décomposition de dichloroisocyanurate de potassium anhydre (C – page 1) exposé à une flamme à l'air libre. Ces résultats sont exprimés en % volumique relatifs à l'ensemble des gaz émis par les échantillons au moment de leur décomposition. La taille des échantillons est de l'ordre de 10 grammes et ils sont évidemment sans emballages. Les volumes dégagés par rapport à la taille des échantillons ne sont malheureusement pas fournis.

Tableau 2 – résultats exprimés en % volumiques	
Gaz identifiés	KDCC
Chlore Cl ₂	10,0 – 11,0
Phosgène COCl ₂	0,002 – 0,1
Chlorure de cyanogène CNCl	5,0 maxi
Cyanogène C ₂ N ₂	Non détecté (voir ci-dessous)
Cyanure d'hydrogène HCN	Non détecté (voir ci-dessous)
Dioxyde de carbone CO ₂	42,0
Azote N ₂	25,0
Monoxyde de carbone CO	16,0
Trichlorure d'azote NCl ₃	2,0 maxi

La même étude fait aussi ressortir que les gaz émis ont une température voisine de 200°C (C - page 4) et que les échantillons analysés émettent environ 128 litres de gaz pour un échantillon de 10 grammes (C - page 6). Le dernier point à retenir de cette étude est le fait que les auteurs signalent clairement l'absence des gaz suivants lors de l'analyse des gaz par spectroscopie infrarouge : Oxydes d'azote, cyanure d'hydrogène, cyanogène (C – page 11).

Le tableau 1 indique que l'ATCC présente un taux d'émission de chlore général plus élevé que le NaDCC et montre que la décomposition génère, dans des conditions de décomposition froide, pour celui-ci, 23 à 29 %v/v de chlore Cl₂ et 10 à 15 %v/v d'HCl. L'exploitation du tableau 2 permet de déterminer les quantités de gaz émis pour le KDCC. En effet, le volume de gaz libéré est égal à 128 litres / livre soit 282 litres / kg de KDCC. A parti des % volumiques les plus élevés du tableau 2 et en admettant que les gaz sont parfaits, on obtient les flux suivants pour les différents gaz :

Tableau 4 – résultats exprimés mg/g de KDCC	
Chlore Cl ₂	98
Phosgène COCl ₂	1,3
Chlorure de cyanogène CNCl	39 maxi
Monoxyde de carbone CO	56
Trichlorure d'azote NCl ₃	30 maxi

On retrouve pour le KDCC, des résultats qui concordent assez bien avec la règle communément admise dans l'industrie et qui prévoit que l'ATCC, en processus de décomposition, génère 10 % de son poids en chlore gazeux Cl₂. Toutefois ces résultats sont tous obtenus à partir de tests réalisés sur de petits échantillons de produits, dans des conditions peu représentatives des conditions habituelles de stockage de ce type de produits. Le Tableau 5 ci-après regroupe les résultats obtenus à partir de tests réalisés dans des conditions plus représentatives des conditions habituelles de stockage des oxydants chlorés que les précédentes (L – page 18) puisqu'il s'agissait de produits en quantités plus importantes (voir colonne 3 du tableau 5) et conditionnés dans des emballages plastique.

Table 5 – résultats exprimés en mg/g de produit décomposé									n.d. => non détecté
Produit	Emballages	Poids (kg)	Durée décomposition (minutes)	CO ₂	CO	HCl	Cl ₂	HCN	%m/m Cl ₂ converti en HCl
ATCC 99%	Seaux plastique	11,1	15	530	95	153	n.d.	15	15,3
NaDCC 99%	Bidons plastique	6,8	15	208	63	37	n.d.	7	3,7

Le résultat le plus frappant est que le chlore gazeux, dans ce cas, n'est plus détecté au sein des gaz émis lors de la décomposition. Et ceci valide l'hypothèse préliminaire fournie en introduction de cette synthèse à propos de la transformation probable de tout ou partie du Cl₂ en HCl quand celui-ci se trouve en situation d'incendie (à plus de 500°C et en présence d'humidité).

Cette observation a d'ailleurs été confirmée par une étude plus récente réalisée, sur des tablettes d'ATCC à 95% et à 99% (qsp : acide borique), dans des conditions encore plus proches de la réalité (E - pages 9 et 10) puisqu'elle mettait en œuvre des quantités de l'ordre d'une palette d'ATCC conditionné dans les emballages d'origine (en fait, pour les deux expériences, 60 seaux en HEDP de 7,15 kg soit 429 kg). Celle-ci a, en effet, montré que les seuls gaz identifiables (spectroscopie IR), au final, dans ce type de décomposition thermique, sont le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ et le chlorure d'hydrogène HCl, ce dernier apparaissant à des niveaux de concentration toujours inférieurs à 10 ppm dans les tests réalisés.

Les résultats pour l'ATCC 95% et l'ATCC 99% sont respectivement les suivants (E - pages 23 et 26) :

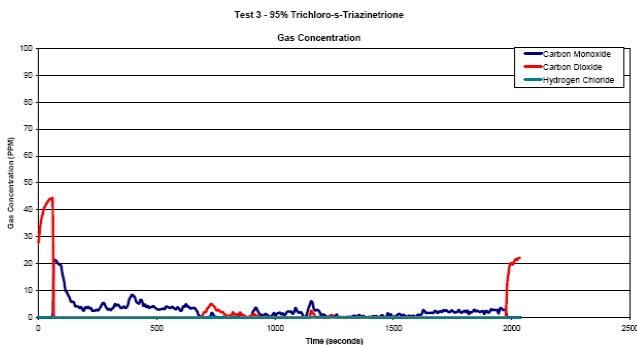


Figure 35- Test No. 3 - FT-IR Concentration Data

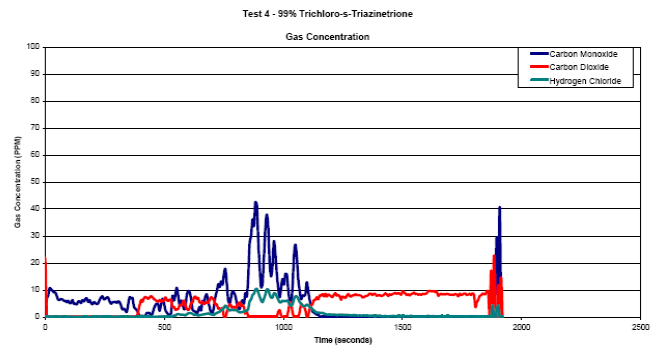


Figure 42 - Test No. 4 - FT-IR Concentration Data

Du point de vue de la vitesse de décomposition l'ATCC et le NaDCC.2H₂O appartiennent à la classe 1 de la classification NFPA (F – page 2) ce qui signifie qu'ils n'accélèrent pas, même modérément un incendie impliquant en même temps des produits combustibles, la vitesse de combustion restant alors, en permanence, contrôlée par les matériaux combustibles eux-mêmes.

Bien que la réactivité de ces deux produits soit déjà faible, celle de l'ATCC peut encore être diminuée quand celui-ci est formulé avec d'autres composants inertes non comburants, ce qui est le cas sur le site d'Amboise où l'ATCC se rencontre à 100% sous la forme de préparations (tablettes) contenant entre 92 et 99% d'ATCC (la différence étant constituée par des produits inertes non comburants). Ainsi que le montrent, ci-après, les extraits relatifs aux tablettes à 92% (gauche) et à 99% (droite), les tests de caractère comburant U.E. type CE-A 17 aboutissent, dans le cas de nos tablettes, à un comportement, en pratique, non comburant et, par conséquent, à une classification non comburante du

produit étudié (G et H), la vitesse de propagation des mélanges soumis aux essais étant toujours supérieure à la vitesse de propagation du mélanges de référence (nitrate de baryum/cellulose) dans les mêmes conditions.

Plusieurs séries de confirmation ont été réalisés pour le mélange 10/90 (substance/cellulose) afin de respecter le critère de qualité sur les résultats (dispersion inférieure ou égale à 20 % pour une même série). Lors de ces essais de confirmation non-retenus, nous avons observé deux fois une vitesse de propagation supérieur à 1mm/s mais inférieur à 1,2 mm/s.

Le mélange le plus réactif est celui qui contient 10 % de GROSSETABLETTE broyé et 90 % de cellulose et donne une vitesse maximale de combustion de 0,94 mm/s (200 mm/ 212 s). La vitesse de propagation du mélange de référence contenant du nitrate de baryum est de 1,2 mm/s. La vitesse de propagation du produit soumis à essai est moins élevée que le mélange de référence.

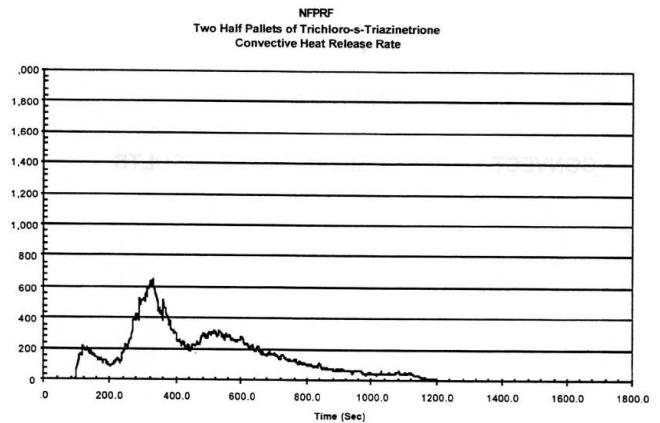
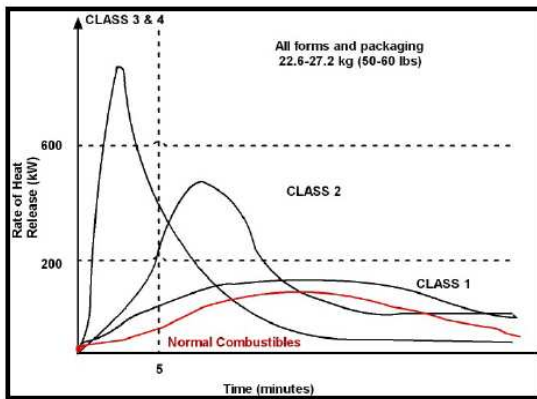
Proportion		Temps de propagation sur 200 mm (s)					Temps le plus court (parmi les 6 essais)
en MULTIFONCTION DOUBLE ACTION, TRIPLE ACTION ou ACTION 5 (%)	en cellulose (%)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	
10	90	226	232	222	240	255	221

Le temps de propagation le plus court est de 221 s, ce qui correspond à une vitesse de propagation de 0,90 mm/s. Celle du mélange de référence, composé de 60% nitrate de baryum et 40 % cellulose est de 1,1 mm/s (temps de propagation sur 200 mm : entre 184 et 192 secondes).

La vitesse maximale de combustion de la substance soumise à essai est inférieure à celle du mélange de référence.

Ainsi que le montrent les conclusions d'une autre étude (D – APPENDIX A – test #1) une quantité d'ATCC de 1440 livres (soit 654 kg) se décompose en 10 à 12 minutes soit 1 kg/seconde donc au rythme de +/- 0,15 %/seconde.

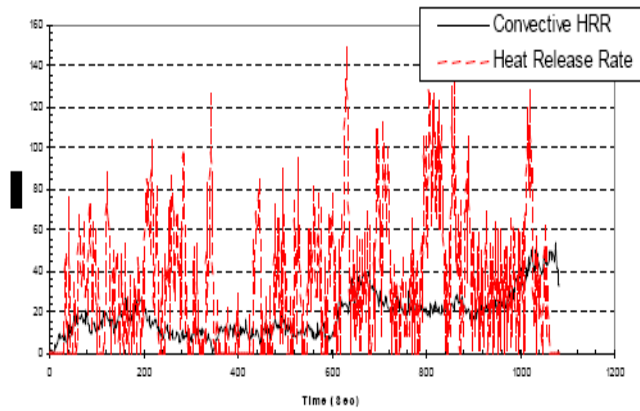
Selon une autre étude (I – page 69), ceci permet ainsi d'assimiler le comportement au feu de l'ATCC à celui d'un combustible de classe 3 ou de classe 4 pour lequel la combustion intervient en 10 à 12 minutes une fois que la pile a commencé à brûler, en l'absence de sprinklage, ce que confirme le graphique de droite (F – Appendix A) .



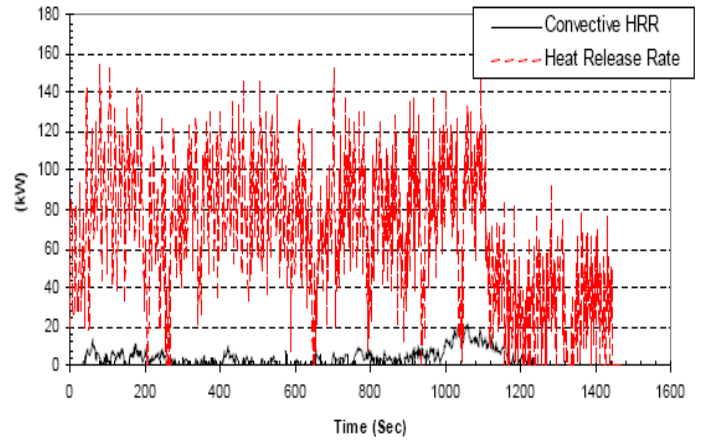
Test 1

Cette observation est aussi confirmée par l'étude beaucoup plus récente (E – pages 22 et 26) réalisée, sur des tablettes d'ATCC à 95% et à 99% (qsp : acide borique) et qui montre, dans des conditions expérimentales très proches de la réalité puisque mettant en œuvre des quantités de l'ordre d'une palette d'ATCC conditionné dans les emballages d'origine (en fait, pour les deux expériences, 60 seaux en HEDP de 7,15 kg soit 429 kg) et les durées de décomposition sont de l'ordre de 1000 à 1200 minutes (16 à 20 minutes) – comme l'indiquent les graphiques ci-après.

Arch Chemical
Heat Release Rate
Test 3
95% Trichloro-s-triazinetrione



Arch Chemical
Heat Release Rate
Test 4
99% Trichloro-s-triazinetrione



3. Décomposition thermique de l'hypochlorite de calcium

Le tableau 6 regroupe les résultats de tests réalisés par OLIN (J) sur des échantillons d'hypochlorite de calcium d'un poids de l'ordre du gramme. Ces résultats sont exprimés en % volumique relatifs à l'ensemble des gaz émis par les échantillons au moment de leur décomposition. Les tests sont réalisés sous vide et à la température de 800°C. Les mesures de gaz sont effectuées, une fois la décomposition achevée, après avoir abandonné le réacteur à un retour à la température ambiante. Deux lots d'hypochlorite (TS-139-77, contenant 5,4 % d'eau) et le (5J30C, contenant 0,8 % d'eau) sont testés. Les analyses qualitatives sont réalisées par spectroscopie de masse et UV et les analyse quantitatives par chromatographie en phase vapeur. D'après le document cité en référence, les échantillons génèrent un volume de gaz mesuré égale à environ 140 ml par gramme de produit initial, soit 20 ml de plus que le simple volume d'oxygène prévisible attendu dans le cadre de la décomposition de l'hypochlorite de calcium. Ces 20 ml sont, en fait, constitués de l'oxygène issu de la décomposition des sels de chlorate, du dioxyde de carbone issu de la décomposition des sels de carbonate, d'un peu de chlore Cl₂ et de vapeur d'eau.

Table 6 – résultats exprimés en % volumiques

Echantillons	% O ₂	% CO ₂	% Cl ₂	% H ₂ O	% HCl	% HCl si Cl ₂ est totalement converti en HCl
TS-139-77 5.4 % H ₂ O	92.5	4.3	2.4	1.8	0.4	5.1
TS-139-77 5.4 % H ₂ O	90.5	4.2	2.4	3.8	0.6	5.3
TS-139-77 5.4 % H ₂ O	90.1	4.2	2.7	3.4	1.2	6.4
5J30C 0.8 % H ₂ O	89.0	6.6	3.1	2.4	0.7	6.7
5J30C 0.8 % H ₂ O	90.0	5.6	3.1	2.4	0.4	6.4

D'autre part, le processus de décomposition a été identifié comme étant du premier ordre et fonction de la concentration en [ClO⁻], avec, entre autres conséquences, une évolution exponentielle avec l'augmentation de la température. Ces différents résultats ont permis d'établir comme hypothèse, qu'aux tous premiers instants de sa décomposition, l'hypochlorite de calcium génère de la chaleur, de l'oxygène, du chlorure de calcium et du chlore selon l'ensemble de réactions possibles suivantes (K - pages 6 et 7) :

- (1) **Ca(OCl)₂ => CaCl₂ + O₂** (*catalysée par la présence d'ions métalliques et les hautes températures en l'absence d'eau*)
- (2) **3 Ca(OCl)₂ => 2 CaCl₂ + Ca(ClO₃)₂** (*favorisée par une faible alcalinité*)
- (3) **Ca(OCl)₂ + 2 CaCl₂ + 2 "H₂O" => 2 Ca(OH)₂ + 2 Cl₂** (*favorisée en dessous de 200°C, évite alors la formation de O₂*)
- (4) **Ca(OCl)₂ + 2 HCl => CaCl₂ + 2 HOCl**
- (5) **Ca(OCl)₂ + 2 H₂CO₃ => CaCO₃ + 2 HOCl**
- (6) **HOCl => HCl + 1/2 O₂** (*favorisée en l'absence d'eau*)

Ainsi que nous l'avons indiqué en préambule, dans le cas d'un incendie (en présence de chaleur et d'humidité), le chlore Cl₂ est, tout ou partie, transformé en HCl. Si Cl₂ est converti en HCl, le % (par exemple dans le cas de l'échantillon TS-139-77), passe de 2,4 % à 4,8% à cause de la rupture de la molécule de Cl₂, pourcentage auquel il faut rajouter les 0.4% initiaux ce qui donne un total de 5.2%, à diviser par 102.4% soit 5.1%. Sur l'ensemble des échantillons étudiés, le % HCl évolue entre 5.1 to 6.7%. Ainsi, au final, la composition des gaz émis en cas de décomposition de l'hypochlorite de calcium et à laquelle on devrait pouvoir s'attendre dans le cas d'un incendie est la suivante (non compris CO₂) :

HCl => 5.1 to 6.7 %v/v

O₂ => 89 – 92.5 %v/v

CaCl₂ (solide)

Nota : le % O₂ n'a pas été ajusté et ne tient pas compte de l'augmentation de volume due à la réaction Cl₂=>HCl.

Rajoutons, qu'à la différence des isocyanurates pour lesquels une décomposition froide est possible et donc pour lesquels la possibilité de dégagement « stable » de chlore gazeux, dans certaines conditions spécifiques, ne peut être exclue, la décomposition sèche de l'hypochlorite de calcium s'auto-catalyse et de ce fait dépasse rapidement les 500°C, ce qui doit favoriser la formation de HCl au détriment de Cl₂.

Toutefois les résultats précédents sont tous obtenus à partir de tests réalisés sur de petits échantillons de produits, dans des conditions peu représentatives des conditions habituelles de stockage de ce type de produits. Le Tableau 7 ci-après regroupe les résultats obtenus à partir de tests réalisés dans des conditions plus représentatives des

conditions habituelles de stockage des oxydants chlorés que les précédentes puisqu'il s'agissait de produits en quantités plus importantes (voir colonne 3 du tableau 7) et conditionnés dans des emballages plastique (L – page 18).

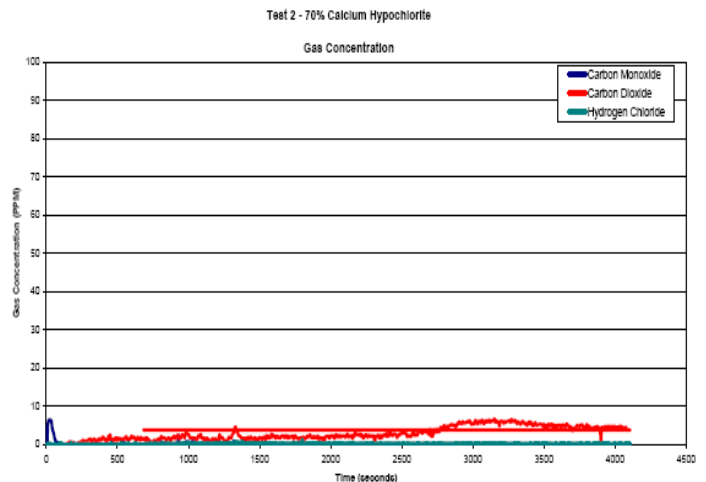
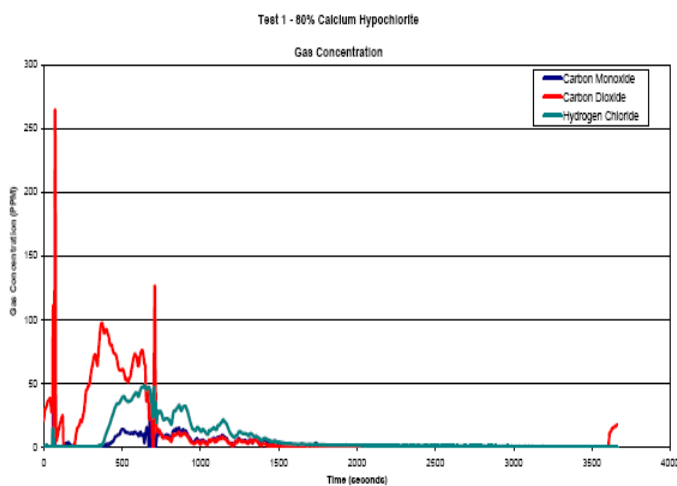
Table 7 – résultats exprimés en mg/g de produit décomposé									
Produit	Emballages	Poids (kg)	Durée décomposition (minutes)	CO ₂	CO	HCl	Cl ₂	HCN	%m/m Cl ₂ converti en HCl
68% calhypo *	Carton de 6 bidons plastique de 5 livres (2,3 kg)	13,6	5	> 689	> 74	> 14.8	n.d.	n.d.	> 1.48
68% calhypo	Carton contenant 10 sachets plastique de 1 livre (454 g)	4,54	6	123	13	trace	n.d.	n.d.	trace

* Dans le premier test, la hotte du système d'analyse était trop petite pour récolter la totalité des gaz émis. Pour cette raison, les valeurs indiquées sont précédées du symbole '>' employé, ici, pour indiquer que les mesures ont été effectuées mais qu'elle ne sont pas précises (valeur par défaut).

Ce tableau confirme que, dans une situation d'incendie, les gaz finalement formés suite à la décomposition de l'hypochlorite de calcium sont bien, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone et le chlorure d'hydrogène. On remarque, d'autre part, que les chlore Cl₂ et le cyanure d'hydrogène HCN ne sont pas détectés.

Ces éléments sont aussi confirmés par une étude beaucoup plus récente (E – pages 13 et 19) réalisée, sur deux types d'hypochlorite de calcium granulé de type 80/20 et 70/30 composés d'un mélange hypochlorite de calcium/sulfate de magnésium heptahydraté (employé comme retardateur), dans des conditions encore plus proches de la réalité puisqu'elle mettait en œuvre des quantités de l'ordre d'une palette d'hypochlorite conditionné dans les emballages d'origine (en fait, respectivement, 36 cartons contenant 24 sachets individuels de 454 grammes (1 livre) soit 392 kg, pour le premier et 36 seaux en HEDP contenant chacun 10,45 kg (23 livres) de produit, soit 376 kg, pour le second).

Là, de nouveau, les seuls gaz, au final, identifiables par spectroscopie infrarouge, dans ce type de décomposition thermique, sont le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO₂ et le chlorure d'hydrogène HCl. Les résultats pour les mélanges 80/20 et 70/30 sont respectivement les suivants :

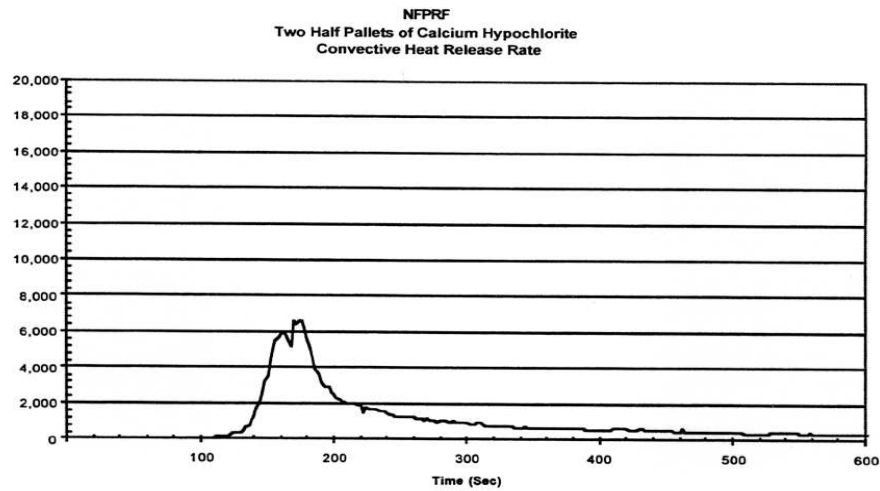


Du point de vue de la vitesse de la décomposition, l'hypochlorite de calcium de formule $[Ca(ClO)_2 \cdot xH_2O]$ appartient à la classe 3 de la classification NFPA (F – page 2), ce qui signifie qu'il augmente, de manière sévère, la vitesse de décomposition des matériaux combustibles avec lesquels il entre en contact dans un incendie.

Dans cette même étude, il est rapporté que la majeure partie de la décomposition de deux palettes de 1152 livres (523 kg) et 1080 livres (490 kg), placées dos à dos et espacées de 10 cm, débute 2 minutes après la mise à feu et est quasiment achevée au bout de 5 minutes soit une vitesse de décomposition voisine de 200 kg/minute.

La même étude rappelle aussi que, le moteur de la réaction étant l'énergie et l'oxygène dégagés par la décomposition elle-même, si une plus grande quantité d'hypochlorite est mise en jeu, la vitesse de décomposition peut se trouver augmentée car, une fois la température de début de décomposition atteinte, la totalité de la pile d'hypochlorite de

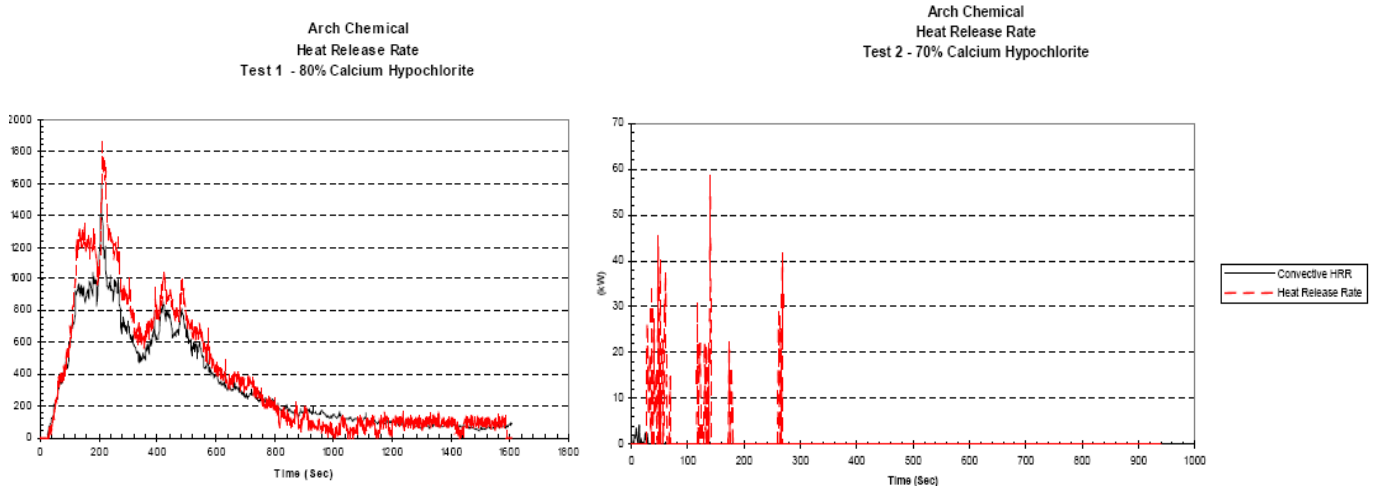
calcium peut rapidement comburer dans les 5 minutes selon une évolution comparable à la courbe du graphique ci-dessous (F – page 20) et qu’une quantité d’environ 2 tonnes d’hypochlorite peut ainsi se décomposer au rythme de 400 kg/minutes. Sur la base de cette étude, l’auteur conseille de classer l’hypochlorite de calcium à 68%, conditionné en



Test 2

emballages commerciaux, dans la catégorie des oxydants de classe 3 (F – Appendix A).

Cette conclusion est aussi confirmée par l’étude beaucoup plus récente (E – pages 13 et 18) réalisée sur deux types d’hypochlorite de calcium granulé de type 80/20 et 70/30 composés d’un mélange hypochlorite de calcium/sulfate de magnésium heptahydraté, dans des conditions encore plus proches de la réalité puisqu’elle mettait en œuvre des quantités de l’ordre d’une palette d’hypochlorite conditionné dans les emballages d’origine (en fait, respectivement, 36 cartons contenant 24 sachets individuels de 454 grammes (1 livre) soit 392 kg, pour le premier et 36 seaux en HEDP contenant chacun 10,45 kg (23 livres) de produit, soit 376 kg, pour le second).



Dans chacun de ces deux cas, on constate que la décomposition de l’hypochlorite doit être considérée comme achevée dans les 5 à 10 minutes. Concernant ces derniers éléments, il est cependant important de noter que les hypochlorites testés étaient des hypochlorites en mélange avec du sulfate de magnésium destiné à le rendre moins réactif à la chaleur et donc à le stabiliser. Ceci explique la différence de cinétique de décomposition enregistrée par rapport au test précédent (identifié par test 2) réalisé avec de l’hypochlorite de calcium « pur » à 68% de chlore disponible.

4. Références bibliographiques :

L'ensemble des documents mentionnés ci-dessous sont consultables sur le CD-ROM joint au classeur de l'étude de dangers.

A => Nouveau Traité de Chimie Minérale de P. PASCAL - Tome XVI - pages 195 et 196 (paragraphe consacré à la synthèse thermique de HCl).

B => Rapport de la Food Machinery and Chemical Corporation en date du 23 juillet 1959

C => Bulletin n° IC/WT-104 de la Monsanto Industrial Chemicals Company concernant ACL[®]59 (dichloroisocyanurate de potassium anhydre)

D => Rapport Safety Engineering laboratories (SEL) relatif aux produits isocyanurés chlorés et à l'hypochlorite de calcium en date du 1^{er} avril 1997

E => Rapport Underwriters Laboratories (UL) en date du 25 juin 2003, révisé le 14 septembre 2005.

F => Rapport de la National Fire Protection Research Fondation (NFPRF) du mois d'août 1998.

G => Tests CE-A 17 sur TCCA MULTIFONCTION par INERIS – Juillet 2000

H => Tests CE-A 17 sur TCCA 99% par INERIS – Septembre 2001

I => Rapport Safety Engineering Laboratories (SEL) en date du 13 avril 2006

J => Mémo interne Olin en date du 27 janvier 1978

K => Rapport Applied Physical Sciences concernant « Risk factors for off-gassing of stored Arch Chemicals Pool Products » - 2005

L => Rapport Safety Engineering laboratories (SEL) relatif aux produits isocyanurés chlorés et à l'hypochlorite de calcium en date du 14 février 2002