



HAL
open science

Analyse a posteriori et retour d'expérience d'un événement accidentel survenu dans un silo de stockage de produit agrochimique en grains

Melika Baklouti, Jean-Pierre Corriou, Laurent André, Jean-Louis Gustin

► To cite this version:

Melika Baklouti, Jean-Pierre Corriou, Laurent André, Jean-Louis Gustin. Analyse a posteriori et retour d'expérience d'un événement accidentel survenu dans un silo de stockage de produit agrochimique en grains. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2005, 10^e Congrès de la SFGP : le génie des procédés vers de nouveaux espaces Toulouse 2005 (CD-ROM), 92 (Papier I-5). hal-01925941

HAL Id: hal-01925941

<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-01925941>

Submitted on 18 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Analyse a posteriori et retour d'expérience d'un événement accidentel survenu dans un silo de stockage de produit agrochimique en grains.

BAKLOUTI Mélika ^a, CORRIOU Jean-Pierre ^b, LAURENT André ^{b*} et GUSTIN Jean-Louis ^c

^aIRD (UR Elisa) - Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie
Campus de Luminy Case 901 Bâtiment TPR2 13288 Marseille Cedex

^bLaboratoire des Sciences du Génie Chimique CNRS ENSIC INPL
BP 451 1 rue Grandville 54001 Nancy Cedex

^cService de Sécurité des Procédés RHODIA Recherches et Technologies
CRL, 85 rue des Frères Perret, BP 62, 69192 Saint-Fons Cedex

Résumé

L'étude rapportée dans cette présentation est relative à un événement accidentel survenu dans un silo industriel de stockage d'un insecticide de sol. Une approche préliminaire post-accidentelle de l'évaluation des risques est réalisée. Le rapide constat de la présence dans le produit actif d'un groupement fonctionnel instable et de son instabilité thermique potentielle (indices CHETAH) ont conduit à compléter cet examen par une étude expérimentale d'analyse thermique mettant en œuvre des mesures d'exposition isotherme (ATD), en progression de température par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et des tests d'oxydabilité (BAM).

La cinétique apparente de décomposition de la matière active de l'insecticide de sol a été représentée par une loi globale de type Arrhénius.

Un modèle destiné à la simulation des emballements thermiques basé sur la résolution numérique des bilans de matière et de chaleur en régime transitoire et a ensuite été appliqué pour simuler le comportement du stockage et en définir les conditions critiques vis-à-vis d'un emballement thermique.

Les résultats obtenus lors de cette analyse avec retour d'expérience ont permis d'une part d'expliquer l'événement accidentel et surtout d'autre part de modifier en conséquence le protocole de mise en œuvre des conditions de formulation de la matière active sur le support inerte minéral.

Mots-clés : sécurité - emballement thermique - milieu poreux - analyse de danger - REX - stockage

1. Introduction

Malgré l'évolution récente concernant la réglementation de la sécurité des silos de stockage, ces équipements industriels présentent toujours des risques potentiels de feux, d'incendies et d'explosions tant par la fréquence des événements accidentels que par la gravité de leurs conséquences. Par exemple lors de la formulation d'un produit agrochimique consistant à déposer une matière active sur un support inerte minéral, le produit formulé est encore chaud lorsqu'il est stocké dans un silo de réception avant son conditionnement. Il peut arriver que ce produit soit alors le siège d'un auto-échauffement lié à l'oxydation par l'air ambiant ou à une décomposition de la matière active sur le support poreux. Ces phénomènes peuvent conduire à l'émission de vapeurs ou fumées toxiques, à des feux, à des incendies et parfois à des explosions de silo.

Parmi les événements recensés, nous avons retenu l'exemple d'un échauffement survenu dans un silo industriel contenant du dacamox. Le dacamox, qui est un insecticide de sol anciennement employé en agriculture, est préparé en déposant la matière active thiofanox sur un support minéral de sépiolite (silicate de magnésium hydraté). Le dépôt de thiafanox sur la sépiolite est réalisé en mélangeant du thiofanox fondu à une température de 57 °C avec des particules solides de sépiolite se trouvant à une température de 37 °C. A l'issue de ce processus de formulation, le dacamox est stocké dans un silo.

* andre.laurent@ensic.inpl-nancy.fr

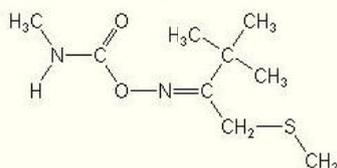
L'incident étudié est constitué par l'échauffement du contenu du silo suivi d'une apparition d'incandescence et d'un début d'incendie avec émission de fumées. L'objectif du travail consiste à présenter certains éléments de l'analyse post-accidentelle de risques pour tenter d'expliquer la dérive de comportement de ce stockage.

2. Evaluation préliminaire du risque d'emballlement thermique

Une étude préliminaire du risque d'emballlement thermique a été conduite suivant la proposition d'évaluation théorique recommandée par Gustin (1994).

2.1 Examen de la formule chimique

Le thiofanox, numéro CAS 39-196-18-4, appartenant à la classe N-méthylcarbamate, de formule brute $C_9H_{18}N_2O_2S$, est le carbamate de l'oxime de la méthylthiopinacolone. C'est un produit de toxicité élevée à l'état pur et un inhibiteur de la cholinestérase. Les valeurs de LD50 par voie orale sont de 8,5 mg/kg pour le rat, de 43 mg/kg pour le canard et de 109 mg/kg pour la caille. La littérature fait état de la décomposition de ce produit par chauffage avec émission de fumées contenant des oxydes d'azote et de soufre (Sax 1984). En présence d'un incendie, le stockage de ce produit peut être amené à exploser, notamment du fait de la présence dans la molécule, de formule chimique développée



du groupement instable explosophore $>C=N-$ susceptible de se décomposer thermiquement (Grewer 1994).

2.2 Application de la méthode CHETAH

La méthode CHETAH permet de prédire les valeurs de quatre critères d'évaluation de l'instabilité thermique d'une substance (Frurip 1992). Les valeurs respectives de ces critères pour le thiofanox sont : $C1 = -590$ kcal/kg ; $C2 = -5770$ kcal/kg ; $C3 = -197,9$ et $C4 = 24,7$. Malgré les incertitudes d'évaluation (Shanley and Melhem 1995), cette matière active doit donc être considérée comme potentiellement dangereuse car deux des trois premiers critères (en particulier $C1$) sont situés dans une zone de risque moyen.

En conclusion cette esquisse d'étude théorique préliminaire du risque d'emballlement thermique montre que le thiofanox présente donc un risque et que l'étude expérimentale de sa stabilité thermique est recommandée.

3. Evaluation expérimentale du risque d'emballlement thermique

La nécessaire étude expérimentale d'emballlement thermique est basée sur l'utilisation de diverses méthodes calorimétriques de laboratoire.

3.1 Mesure en progression de température par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage de température convient pour obtenir rapidement une information relative au domaine de températures auxquelles la substance manifeste une activité thermique. La figure 1 montre à titre d'exemple pour le dacamox le thermogramme expérimental fournissant la variation du flux thermique produit en fonction de la température (ou indirectement du temps) dans le cas d'une observation en progression de température suivant une fonction rampe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

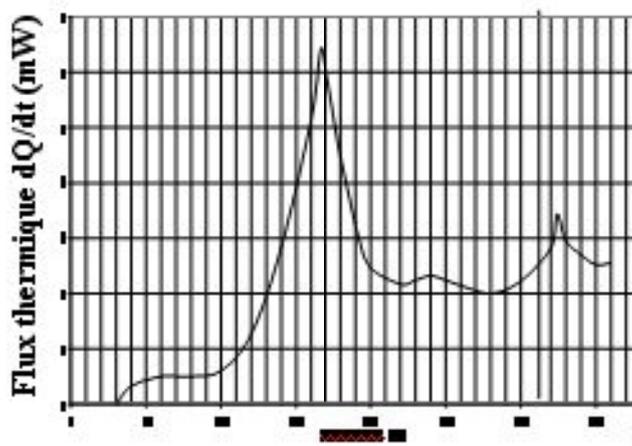


Figure 1. Evolution du flux thermique produit en fonction de la température (DSC 5°C/min).

Dans les conditions opératoires de cet essai, la température de début d'exothermie T_D est de 98°C, le domaine des températures où est observée l'exothermie principale est compris entre 98°C et 280°C et l'enthalpie expérimentale de décomposition ΔH_D obtenue par intégration du pic principal est de $1,5 \times 10^2$ kJ/kg de produit formulé, soit $3,0 \times 10^3$ kJ/kg de thiofanox. Par ailleurs le thermogramme ne présente pas un caractère dissymétrique à démarrage brutal. La comparaison des thermogrammes réalisés sur le carbamate, puis sur le carbamate déposé sur la sépiolite, montre une exothermie plus importante dans le second cas. La décomposition du thiofanox semble donc favorisée par la présence du support sépiolite.

3.2 Mesures en exposition isotherme par analyse thermique différentielle (ATD)

Les essais d'exposition isotherme en analyse thermique différentielle pour diverses valeurs discrètes de la température dans le domaine de 100°C à 140°C montrent que la décomposition ne présente pas un caractère autocatalytique pour des durées d'exposition de 2 heures.

3.3 Tests BAM d'oxydabilité à l'air

Les tests BAM de chauffage en progression de température dans une étuve en présence d'air d'un dépôt en tas de 200 cm³ de produit dans un cocon en laine de roche montrent que le produit n'est pratiquement pas oxydable à l'air. Ceci confirme l'hypothèse du risque de décomposition du produit stocké.

4. Identification de la cinétique globale apparente de décomposition

En considérant que la cinétique de décomposition est exprimée par une loi globale apparente de type Arrhénius, la vitesse traduisant la consommation de matière active est donnée par l'expression :

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k C^m = AC^m \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

où C est la concentration de la substance réactive au temps t, m est l'ordre de la réaction de décomposition, k est la constante cinétique, A est la constante préexponentielle de la loi d'Arrhénius, E est l'énergie apparente d'activation, T est la température et R la constante des gaz parfaits.

La détermination des paramètres cinétiques a été effectuée en appliquant la procédure décrite par Gustin et Rochina (1992). Son principe consiste à évaluer les valeurs du flux thermique dQ_t / dt pour différents temps à partir du thermogramme expérimental. Les valeurs correspondantes de la constante cinétique k sont déduites de la relation :

$$k = \left(\frac{dQ_t}{dt}\right) \frac{\left(\frac{VQ_o}{n_o}\right)^{m-1}}{(Q_o - Q_t)^m} \quad (2)$$

où V est le volume de solide, n_0 est le nombre initial de moles de substance réactive, Q_0 est la quantité totale de chaleur dégagée par la réaction d'enthalpie molaire de décomposition ΔH_D donnée par la relation :

$$Q_0 = n_0 \Delta H_D \quad (3)$$

et Q_t est la quantité de chaleur générée depuis l'instant initial dont l'expression s'écrit :

$$Q_t = (n_0 - n_t) \Delta H_D \quad (4)$$

en considérant que le nombre de moles de réactif restant à l'instant t est n_t .

L'identification des valeurs de la constante cinétique k avec le membre de droite de l'équation (1) permet de déterminer les paramètres A, E, m et ΔH_D du modèle cinétique (Tableau 1).

Tableau 1. Grandeurs identifiées pour les trois cinétiques étudiées

Ordre m	1	2	3
Constante préexponentielle A	$4,5 \times 10^2$	$1,6 \times 10^5$	$7,1 \times 10^8$
ΔH_D (kJ/kg)	$-3,1 \times 10^3$	$-3,0 \times 10^3$	$-3,0 \times 10^3$
E (J/mole)	$4,6 \times 10^4$	$8,2 \times 10^4$	$1,28 \times 10^5$

A partir de ces valeurs, le flux théorique de chaleur généré par la réaction est calculé et comparé au thermogramme expérimental comme la figure 2 en présente un exemple.

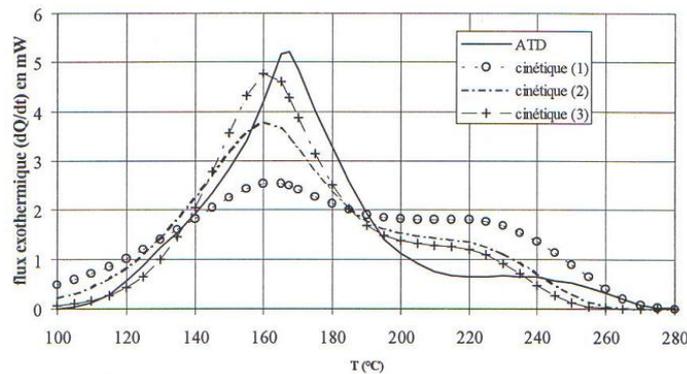


Figure 2. Comparaison du flux thermique expérimental et des flux théoriques calculés par les cinétiques identifiées.

Cette figure montre que l'ordre global apparent $m=3$ convient le mieux pour rendre compte de la courbe expérimentale. Cet ordre élevé pourrait être justifié par la complexité du processus de décomposition, qui englobe à la fois une étape homogène, où le thiafanox se décompose seul et une étape hétérogène, où la décomposition est favorisée sur le support de sépiolite.

5. Modèle théorique de simulation d'un emballage thermique d'un stockage en grains

5.1 Mise en équations

5.1.1 Bilan thermique

Soit un silo de stockage cylindrique de volume V, de hauteur H, de rayon r_s contenant un solide au sein duquel une source exothermique, répartie de manière homogène, génère à la température T un flux thermique par unité de volume $q_v(T)$. En considérant que le transfert thermique au sein du solide ($r < r_s$) est régi par conduction suivant les directions radiale r et axiale z, le bilan thermique en régime transitoire par unité de volume de solide s'écrit :

$$q_v(T) = \underbrace{-\lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)}_{\text{(production de chaleur)}} + \underbrace{\rho C_p}_{\text{(conduction)}} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{\text{(accumulation)}} \quad (5)$$

où λ , ρ et C_p sont respectivement la conductivité thermique effective, la masse volumique et la chaleur massique du solide stocké.

5.1.2 Expression du terme de production de chaleur

En régime transitoire, la vitesse de génération de chaleur à l'instant t est obtenue par dérivation de l'expression (4) par rapport au temps :

$$\frac{dQ_t}{dt} = -\Delta H_D \left(\frac{dn_t}{dt} \right) = -V \Delta H_D \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (6)$$

où C est la concentration de la substance réactive au temps t .

Le flux thermique par unité de volume $q_v(T)$ est alors directement déduit de l'équation (6) :

$$q_v(T) = \frac{1}{V} \left(\frac{dQ_t}{dt} \right) = -\Delta H_D \left(\frac{dC}{dt} \right) \quad (7)$$

D'après la relation (1) donnant l'expression de la vitesse de consommation de la matière réactive, le flux de chaleur généré par unité de volume à l'instant t est alors donné par :

$$q_v(T) = A \Delta H_D C^m \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (8)$$

5.1.3 Forme adimensionnelle

Les bilans de matière (1) et de chaleur (5) caractérisant l'unité de volume sont donc :

$$\left(\frac{dC}{dt} \right) = -A C^m \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (9)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + A \Delta H_D C^m \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T}\right) \quad (10)$$

En introduisant les notations adimensionnelles

$$\theta = \frac{E}{\mathfrak{R}T_m^2} (T - T_m) \quad \omega = \frac{C}{C_0} \quad x = \frac{r}{L} \quad \tau = \frac{at}{r_s^2} \quad Z = \frac{z}{L}$$

où a est la diffusivité thermique, C_0 est la concentration initiale en substance active, L est une longueur caractéristique du stockage et T_m désigne la température ambiante, le système d'équations (9) et (10) s'écrit sous forme adimensionnelle :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{A L^2 C_0^{m-1}}{a} \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T_m}\right) \omega^m \exp\left(\frac{\theta}{1 + \frac{\mathfrak{R}T_m}{E} \theta}\right) \quad (11)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \frac{E}{\mathfrak{R}T_m^2} \frac{A \Delta H_D L^2 C_0^m}{\lambda} \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T_m}\right) \omega^m \exp\left(\frac{\theta}{1 + \frac{\mathfrak{R}T_m}{E} \theta}\right) \quad (12)$$

En posant $\delta(m, L) = \frac{E}{\mathfrak{R}T_m^2} \frac{A \Delta H_D L^2 C_0^m}{\lambda} \exp\left(\frac{-E}{\mathfrak{R}T_m}\right)$; $B = \frac{E \Delta H_D C_0}{\rho C_p \mathfrak{R}T_m^2}$ et $\xi = \frac{\mathfrak{R}T_m}{E}$

les équations (11) et (12) donnent le système équivalent :

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = \frac{-\delta(m, L)}{B} \omega^m \exp\left(\frac{\theta}{1 + \xi \theta}\right) \quad (13)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} + \delta(m, L) \omega^m \exp\left(\frac{\theta}{1 + \xi \theta}\right) \quad (14)$$

5.1.4 Conditions aux limites

En considérant que la longueur caractéristique L du stockage est le rayon r_s et que le facteur d'allongement du silo est $b = H / r_s$, le système d'équations (13) et (14) est applicable en tout point (x,Z)

tel que $0 < x < 1$ et $0 < Z < b$. En $x=0$ la condition de symétrie axiale s'écrit : $\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=0} = 0$. En $x=1, Z=0$ et

$Z=b$, les conditions aux limites définissent les échanges de chaleur avec l'environnement. Dans le cas d'un silo de stockage en milieu extérieur, les conditions aux limites de type Newton sont les plus représentatives de la réalité pour les parois latérale et supérieure du silo. Pour la paroi inférieure ce même type de conditions est retenu si le stockage est surélevé ; par contre dans le cas où il repose sur le sol la condition sera de type Dirichlet. En considérant que la conservation du flux de chaleur à la paroi est

exprimée par la relation : $-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=r_s} = h(T_{SG} - T_m)$, où h est le coefficient global de transfert de

chaleur, T_m la température ambiante et T_{SG} la température à la surface des grains à la paroi interne du silo, les conditions aux limites exprimées en variables adimensionnelles sont :

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{x=1} = -Bi_{x=1} \theta_{x=1} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial Z}\right)_{Z=0} = +Bi_{Z=0} \theta_{Z=0} \quad \left(\frac{\partial \theta}{\partial Z}\right)_{Z=b} = -Bi_{Z=b} \theta_{Z=b}$$

où Bi désigne le nombre adimensionnel de Biot ($Bi = hL/\lambda$, où L est ici une dimension caractéristique de la surface de transfert thermique).

5.2 Résolution numérique

La résolution numérique du système d'équations (13) et (14) a été effectuée dans le cas le plus général à l'aide d'un programme informatique utilisant le code de calcul DDASSL destiné à l'intégration de systèmes algèbro-différentiels (Gear and Petzold 1984). Pour les différentes simulations, nous avons utilisé une discrétisation de type différences finies, retenu différents ordres de cinétique globale apparente et inclus les corrélations des grandeurs C_p , h, λ et ρ en fonction de la température.

5.3 Confrontation de la résolution aux résultats de la littérature

Le programme informatique a été ensuite testé sur des données de la littérature relatives à des stockages de liège (Liang and Tanaka 1988) et du peroxyde TCP (Ogawa et al. 1990) présentant respectivement des exothermies d'oxydation et de décomposition. La confrontation des simulations effectuées est en bon accord avec les résultats de la littérature (Baklouti 1997). Par ailleurs l'étude de la sensibilité des différents paramètres impliqués dans les bilans de matière et de chaleur vis-à-vis de l'emballage thermique a permis d'identifier les principales conditions de criticité d'un stockage (Baklouti 1997).

6. Simulation du comportement du silo de stockage en grains de l'insecticide

Le modèle a été ensuite appliqué pour simuler le comportement thermique du silo de stockage de dacamox et nous rapportons ici l'étude de l'influence de trois paramètres pour essayer d'expliquer les causes de l'incident constaté.

6.1 Données

Le silo industriel, qui n'était pas représenté par une géométrie simple, a été assimilé à un cylindre de rayon $r_s = 2$ m et de hauteur $H = 2,5$ m. Le diamètre moyen des grains de sépiolite est de $400 \mu\text{m}$. Les différentes grandeurs a , ρ , C_p et λ relatives à la sépiolite ont été déterminées expérimentalement au laboratoire en fonction de la température (Baklouti 1997-Baklouti and Laurent 1997). Les valeurs de h ont été estimées à partir des corrélations classiques de la littérature.

6.2 Influence de la température initiale de stockage

Lors de la formulation, le thiofanox à 56 °C est déposé sur la sépiolite à 37 °C. Nous avons donc testé des températures initiales supérieures du solide afin de déterminer une éventuelle température initiale critique en considérant la température ambiante à 25 °C. La figure 3 présente ainsi un exemple de l'évolution de la température du solide au centre du silo pour $m = 2$. Nous constatons que le stockage monte en température dès que la température initiale T_0 est de 45 °C. Le stockage est donc soumis à un risque non négligeable puisque d'après le protocole la formulation se fait dans la gamme de température [37- 50 °C]. A $T_0 = 50$ °C la génération de chaleur s'accélère pour des durées de stockage supérieures à 90 h. Lors de l'arrêt de fin de semaine, le produit ne serait théoriquement pas stocké pendant une période aussi longue. L'ensachage consécutif au stockage, qui est en principe favorable à la sécurité puisque le rapport surface sur volume est augmenté induisant ainsi une meilleure évacuation de la chaleur, doit en principe réduire la température du solide. Enfin à $T_0 = 55$ °C l'échauffement est très rapide.

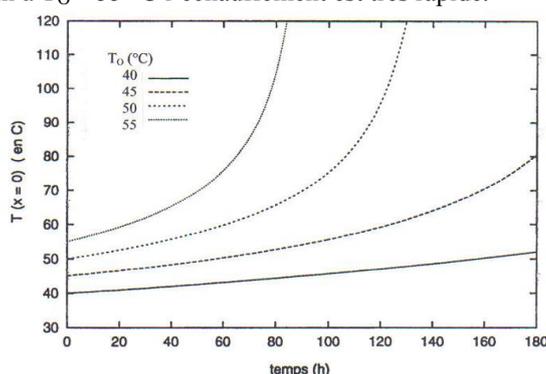


Figure 3. Evolution de la température au centre du silo pour différentes températures initiales du solide.

6.3 Influence de la température ambiante

Des simulations ont été conduites pour étudier l'influence éventuelle de la température ambiante T_m sur les températures critiques relatives à chacune des cinétiques retenues. Chaque température critique initiale a été déterminée à la température ambiante de 25 °C choisie comme référence. Des simulations ont ainsi été réalisées pour chaque cinétique en utilisant la température critique initiale correspondante. L'étude a permis de conclure que l'influence de la température ambiante n'était pratiquement pas perceptible surtout lorsque la montée en température était déjà amorcée. Ce paramètre ne peut donc pas expliquer l'incident constaté.

6.4 Influence du tassement du silo

Lors du chargement dans le silo, le dacamox pourra être plus ou moins tassé. Nous avons voulu observer l'incidence éventuelle du tassement du solide sur l'évolution de la température au centre du stockage. Nous avons pris en compte différentes concentrations initiales de matière active puisque cette concentration est proportionnelle au tassement. La figure 4 montre un exemple des profils de température pour trois masses volumiques différentes. Nous constatons que la montée en température est d'autant plus rapide que le produit est tassé, car le tassement est couplé à la concentration de thiofanox et donc à la génération de chaleur.

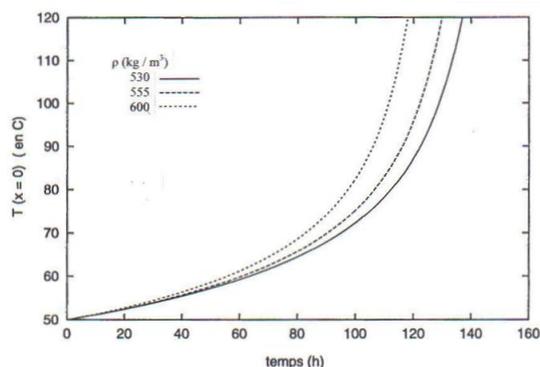


Figure 4. Influence du tassement du solide sur le profil de température au centre du silo.

7. Conclusions

La synthèse des différentes simulations relatives au comportement thermique du silo de stockage de dacamox, dont quelques éléments viennent d'être rapportés, montre l'importance de la température initiale de stockage du solide. Malgré les incertitudes relatives à la détermination des cinétiques globales apparentes de décomposition, le risque d'emballage thermique reste probable puisque la température critique reste toujours proche des températures initiales de stockage.

La température ambiante d'environnement du silo industriel est pratiquement sans influence sur l'évolution de la température du silo et son rôle ne permet pas de justifier l'incident rapporté.

Le tassement, qui a été examiné dans les causes possibles de dérive du comportement thermique du stockage, car les montées en température simulées sont d'autant plus rapides que le produit formulé est tassé, constitue probablement cependant un paramètre d'influence secondaire par rapport au rôle de la température initiale de stockage du solide.

Il faut toutefois rappeler que ces résultats ont été établis en représentant la forme et le volume du silo industriel par un stockage cylindrique équivalent, mais que l'influence du rapport hauteur / diamètre (ici inférieur à 1) a été aussi examinée en simulation.

Le contenu de l'ensemble de cette analyse post-accidentelle a été intégré pour reprendre et préciser, dans le cadre des bonnes pratiques de fabrication, le protocole de l'étape de formulation du procédé permettant ainsi une amélioration en terme de sécurité et une capitalisation du cumul de retour d'expérience.

Références

- Baklouti M. , 1997, Détermination de la conductivité thermique effective de milieux poreux granulaires par la méthode du fil chaud en régime transitoire : modélisation et expériences – Application à la sûreté d'un stockage, Thèse INPL Nancy, 17 janvier 1997.
- Baklouti M. and A. Laurent, 1997, High Temperatures – High Pressures, 29, 295-307, Effective thermal conductivity measurements by the transient hot-wire method : investigation of the interpretation procedure of experimental data.
- Fruip D.J. , 1992, Plant Operations Progress, V11, N4, 224-228, CHETAH programme in chemical hazard evaluation.
- Gear C.W. and L.R. Petzold, 1984, SIAM J. Numer. Anal. , 31, 716-728, ODE methods for the solution of differential/algebraic systems.
- Grewer T. , 1994, Thermal hazard of chemical reactions, Elsevier, Amsterdam (NL).
- Gustin J.L. et V. Rochina , 1992, Cahier de Sécurité, UIC Paris, Fascicule 12, chapitre 5, 64 -70.
- Gustin J.L. , 1994, Sécurité Sciences et Technique, 14, 5-22, Méthodologie pour l'étude et le contrôle du risque d'emballage thermique dans l'industrie chimique.
- Lewis R.J., 2000, Sax's dangerous properties of industrial materials, 10th edition, John Wiley, New York (USA).
- Liang H. and T. Tanaka, 1988, International Chemical Engineering, V28, N4, 652-660, Simulation of spontaneous heating for the evaluation of the ignition temperature.
- Ogawa T. , H. Itagaki and J. Nabeshima, 1990, J. Hazard Mat. , 23, 73-87, Prediction of spontaneous ignition behaviour of powdery organic peroxide ; effect of temperature dependence of thermal conductivity.
- Shanley, E.S. and G.A. Melhem, 1995, J. Loss Prev. Process Ind., V8, N5, 261-264, A review of ASTM CHETAH hazard evaluation criteria.

