

# L 'Emballlement Thermique des Réactions Chimiques

Mécanismes et conséquences du phénomène

# 1-Mécanismes et conséquences du phénomène

- 1.1- Importance du phénomène
- 1.2- Le mécanisme de l'emballement
- 1.3- Caractéristiques des réactions exothermiques
- 1.4- Caractéristiques du système de refroidissement
- 1.5- Le déclenchement de l'explosion thermique
- 1.6- Contrôle de l'emballement et mitigation

## 1.1- Importance du phénomène (1/2)

- **Emballement des réactions chimiques :**
  - phénomène typique des réactions exothermiques
  - caractérisées par un autoéchauffement
  - évolution explosive possible (augmentation brutale de la pression)
  - cause fréquente d'accidents graves :
    - pertes de confinement : ouverture d'évents, de soupape, arrachement de toits de réservoirs, de couvercles de réacteur,...
    - destruction de l'appareillage, perte du contenu et projection de débris (parfois à plus d'1 km)
    - exemples célèbres : Bhopal et Seveso
    - Batteries lithium ion

## 1.1- Importance du phénomène

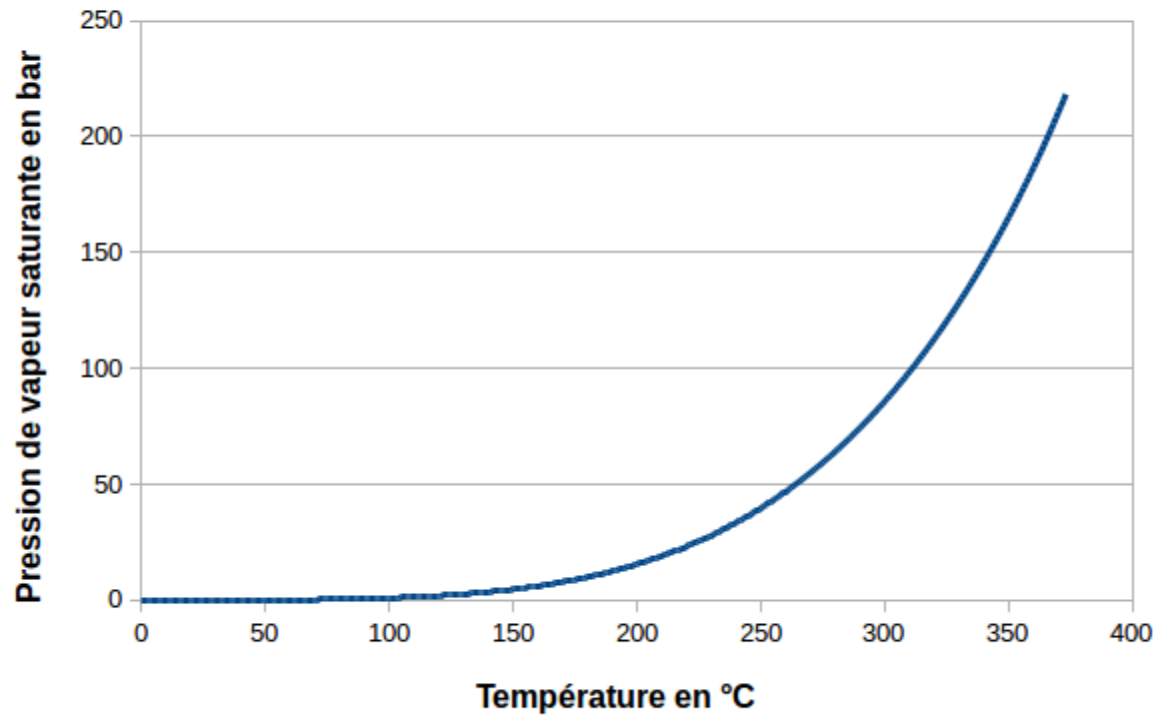
- Phénomène mal connu, souvent difficile à expliquer a posteriori
- Détermination de la potentialité d 'occurrence difficile :
  - possibilités réactionnelles très nombreuses
  - schémas cinétiques toujours très spécifiques
- Phénomène peu étudié :
  - nombre d 'études restreint
  - manque de recherche fondamentale
  - Intérêt accru lié aux batteries Li ion

## 1.2- Le mécanisme de l'emballement

- **Cause fondamentale** : déséquilibre entre la puissance libérée par les réactions dans le système et la vitesse de transfert de chaleur vers l'extérieur.
  - ⇒ augmentation de température
  - ⇒ accélération de la vitesse de réaction
  - ⇒ accélération de l'augmentation de température
    - augmentation simultanée de la pression si le système est fermé
      - par augmentation de la tension de vapeur
      - par génération de substances gazeuses
  - ⇒ explosion, dite « **explosion thermique** »
- Ce mécanisme a fait l'objet d'études théoriques qui ont permis l'établissement de critères d'occurrence dans des conditions idéalisées

## Pression de vapeur saturante de l'eau

Source: NIST



## 1.3- Caractéristiques des réactions exothermiques

- L'emballement réactionnel est conditionné dans la pratique industrielle par le caractère exothermique des réactions. Si celles-ci libèrent :

- moins de 100 kJ/kg pas de danger
- plus de 2000 kJ/kg risque trop élevé pour utiliser une installation classique
- de 300 à 2000 kJ/kg les risques liés à un possible emballement méritent d'être **soigneusement évalués**

## 1.3- Caractéristiques des réactions exothermiques

- Caractéristiques importantes du point de vue « sécurité » :
  - Caractéristiques stœchiométriques :
    - schéma réactionnel
    - variation du nombre de moles, quantité de gaz générée
    - nombre et nature des phases en présence
  - Caractéristiques thermodynamiques
    - énergie de réaction, échauffement adiabatique
    - pression après réaction
  - Caractéristiques cinétiques
    - vitesse de réaction : constante de vitesse, énergie d'activation, ordre des réactions
    - vitesse de génération de chaleur
    - température de décomposition
    - temps d'induction adiabatique
    - vitesse d'accroissement de la pression



## 1.3- Caractéristiques des réactions exothermiques

- Les caractéristiques stœchiométriques, thermodynamiques peuvent être calculées avec précision
- Les caractéristiques cinétiques doivent être évaluées expérimentalement
- L'identification du schéma réactionnel pouvant conduire à l'explosion est délicate. Deux types de réactions peuvent conduire à l'emballement :
  - réactions primaires (souhaitées)
  - réactions secondaires (non voulues) :
- La perte de contrôle d'une réaction primaire peut entraîner une réaction secondaire et conduire ainsi à l'explosion thermique en plusieurs étapes

## 1.4- Caractéristiques du système de refroidissement

- Information primordiale pour évaluer les risques
- Caractéristiques à prendre en compte :
  - Propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel
  - Caractéristiques physiques du fluide de refroidissement (température, pression, débit, viscosité, ...)
  - Mécanisme du transfert thermique (conduction, convection, radiation)
  - Coefficient d'échange de chaleur et paramètres qui peuvent l'influencer
  - Surface d'échange
  - En cas de refroidissement naturel : tenir compte des conditions climatiques, même extrêmes (conditions très accidentogènes).

## 1.5- Le déclenchement de l'explosion thermique

- En règle générale, le déséquilibre entre la puissance thermique de la réaction et le refroidissement peut provenir de n'importe quelle perturbation affectant :
  - la cinétique réactionnelle
  - le système d'évacuation de chaleur
- Exemples de facteurs touchant la cinétique réactionnelle :
  - concentration trop élevée en réactif(s)
  - concentration trop élevée en catalyseur ou initiateur
  - accumulation de réactif, par exemple dans une phase non miscible avec le milieu réactionnel
  - présence accidentelle d'un catalyseur (acide, base, oxydes, ...) ou d'un réactif (eau, air, fluide thermique, ...)
  - Température initiale trop élevée ou trop basse

## 1.5- Le déclenchement de l'explosion thermique

- Exemples de facteurs influençant le système de refroidissement :
  - disponibilité faible ou nulle de fluide de refroidissement
  - température inadaptée du fluide de refroidissement
  - réduction de la surface d'échange : présence de poches de gaz ou de vapeur, remplissage insuffisant, ...
  - changement d'échelle (par exemple : passage de l'échelle pilote à l'échelle industrielle, augmentation de la capacité) avec modification du rapport surface/volume
  - apport accidentel de chaleur (vapeur, chauffage électrique, ...)
  - réduction du coefficient de transfert : mauvaise agitation, augmentation de la viscosité, encrassement des surfaces d'échange, passage de l'ébullition nucléée à l'ébullition en film, ...

## 1.6- Contrôle de l'emballement et mitigation

- Si l'emballement ne peut être évité il peut être possible de l'arrêter ou de limiter ses conséquences
- Arrêter l'emballement (méthode la plus souhaitable) :
  - Par refroidissement rapide :
    - Par injection directe d'un fluide froid (quenching).  
L'augmentation de pression peut compromettre ce système
    - Par transfert vers un système froid de grande capacité thermique (plus efficace parce que libère de la pression)
  - Par inhibition chimique : empoisonnement ou destruction du catalyseur, changement de pH, ... Très efficace quand elle peut être appliquée, cette méthode peut également être compromise par l'augmentation de pression dans le réacteur consécutive à l'emballement.

## 1.6- Contrôle de l'emballement et mitigation

- Limitation des conséquences : par utilisation d'évents
  - Les effluents doivent être récupérés dans un réservoir de taille adéquate (catch-pot) pour limiter les risques de pollution ou d'incendie.
  - Le dimensionnement des soupapes ou disques de rupture peut être effectué suivant différentes méthodes, mais des mesures expérimentales doivent être réalisées
  - L'utilisation d'évents n'est pas toujours possible : si la réaction est trop violente, la taille de l'évent nécessaire peut être supérieure à celle de l'appareillage...

# INCENDIES ET EXPLOSIONS

- Explosion = Libération brusque d'énergie
  - Caractérisée par :
    - La quantité d'énergie libérée en Joule (J), en kWhr, en kg d'explosif tel le TNT...
    - La durée,  $\mu$ s, ms, s, hr
    - La vitesse de libération en W.

# INCENDIES ET EXPLOSIONS

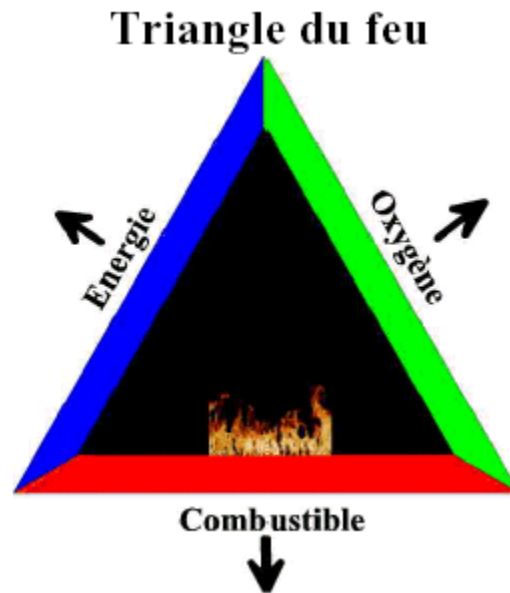
- Libération d'énergie par combustion
- Effets mécaniques:
  - Surpression DP
  - Dépression
  - Vitesse de changement de pression,  $\frac{dP}{dt}$
- Effets thermiques :
  - Augmentation de température
  - Puissance radiative

.

.

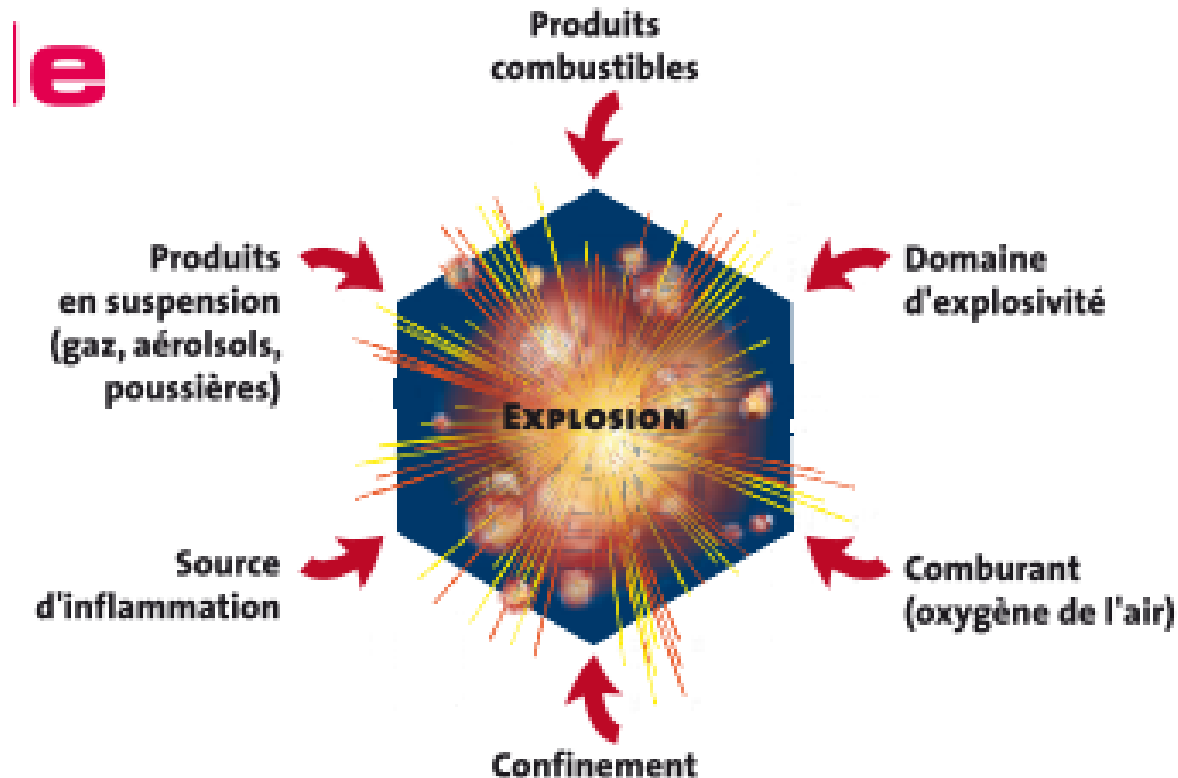


# L'incendie et le triangle du feu



# L'hexagone de l'explosion

Pour qu'il se produise une explosion des conditions supplémentaires sont requises



*Hexagone de l'explosion*

# Combustion du gaz naturel

- Gaz naturel + Air
- Réaction principale
  - $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
  - L'oxygène est l'oxydant : les atomes d'oxygène acceptent des électrons
  - Le carbone et l'hydrogène du méthane sont des réducteurs : leurs atomes cèdent des électrons.
- Cette réaction libère une grande quantité d'énergie: Pouvoir calorifique inférieur: 50 MJ/kg ou 36 MJ/m<sup>3</sup> de méthane.

# Loi des gaz parfaits

- $P V = n R T$ 
  - P pression
  - V volume
  - R constante
  - T température absolue en K
    - $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

# Température adiabatique de combustion

- Température d'une flamme lors d'une combustion sans échange( perte) de chaleur avec le milieu ambiant.
- Pour le méthane en combustion sans excès d'air  $T_{ad} = 2342 \text{ K}$  ou  $2069 \text{ °C}$
- Si la température absolue est multipliée par 6, il en est de même du volume

# GENERALISATION DE LA COMBUSTION

- Réaction entre un réducteur et un oxydant
- Réducteurs
  - Combustible, gazeux, liquide ou solide
  - Métaux (sodium, lithium, zinc, aluminium, fer, nickel , magnésium etc...)
  - Hydrure (hydrogène+ métal) et composés de l'hydrogène (ammoniac, sulfure d'hydrogène, phosphine, arsine... )
  - Matières organiques (bois, graisses, sucre, farines, amidon, céréales)
  - Etc...
- Oxydants
  - Air
  - Air enrichi en oxygène
  - Oxygène gazeux ( $1,3 \text{ kg/m}^3$  ou liquide  $1100 \text{ kg/m}^3$  )
  - Eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )
  - Oxydes d'azote ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) et dérivés
  - Sels oxygénés et persels (hypochlorites , chlorates, perchlorates...)
  - Halogènes (chlore...)
  - Peroxydes organiques
  - Etc...

# Omniprésence des combustibles et des comburants

- Combustibles souvent insoupçonnés
  - Lithium des batteries
  - Poudres de métaux
  - Produits alimentaires finement divisés, sucre farine, amidon
- Comburants souvent insoupçonnés
  - Oxygène médical notamment en milieu hospitalier
  - Protoxyde d'azote à usage médical mais aussi dans la crème « chantilly »
  - Eau oxygénée

# Vitesse des réactions chimiques

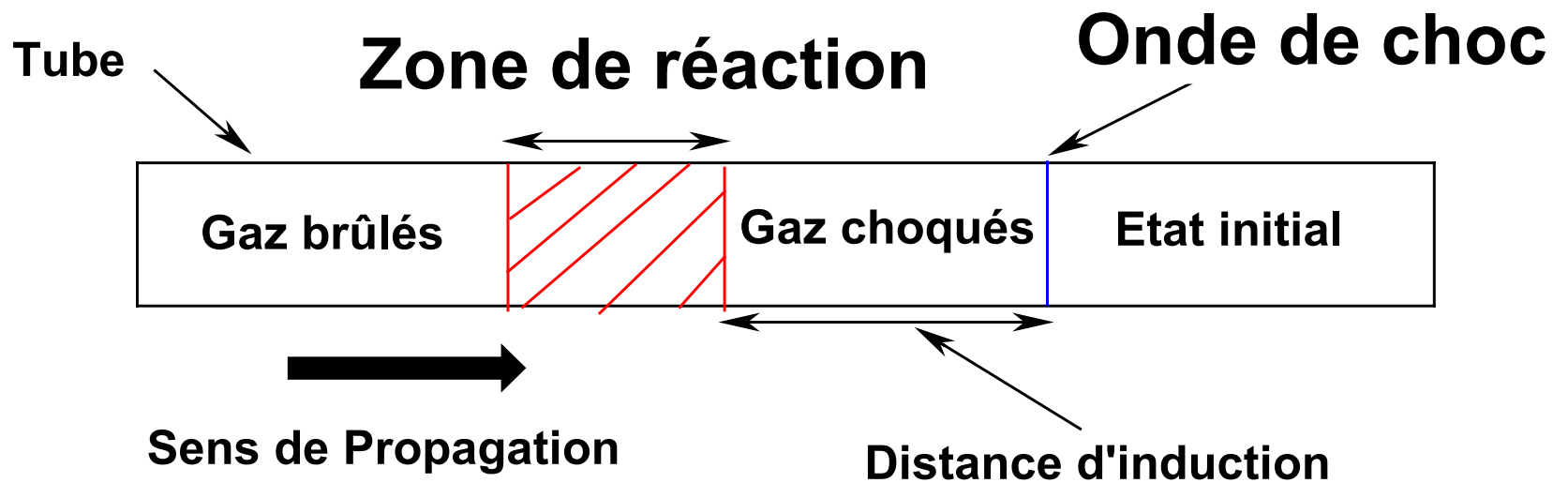
- Réaction:  $A+B \rightarrow C$
- Vitesse de la réaction:
  - Exemple d'équation de vitesse,  $r$  exprimée en masse transformée par unité de temps et de volume :
    - $T$  température absolue  $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15$
    - $r = k \times \exp(-E/RT) \times C_A \times C_B$
    - La vitesse de réaction augmente lorsque les concentrations augmentent
    - $r$  est une fonction exponentielle de la température
    - $\ln(r)$  est une fonction linéaire de  $1/T$
  - En première approximation lorsque la température augmente d'une quantité constante, la vitesse est multipliée par un facteur constant, par exemple d'un facteur 3 pour 10 degrés.



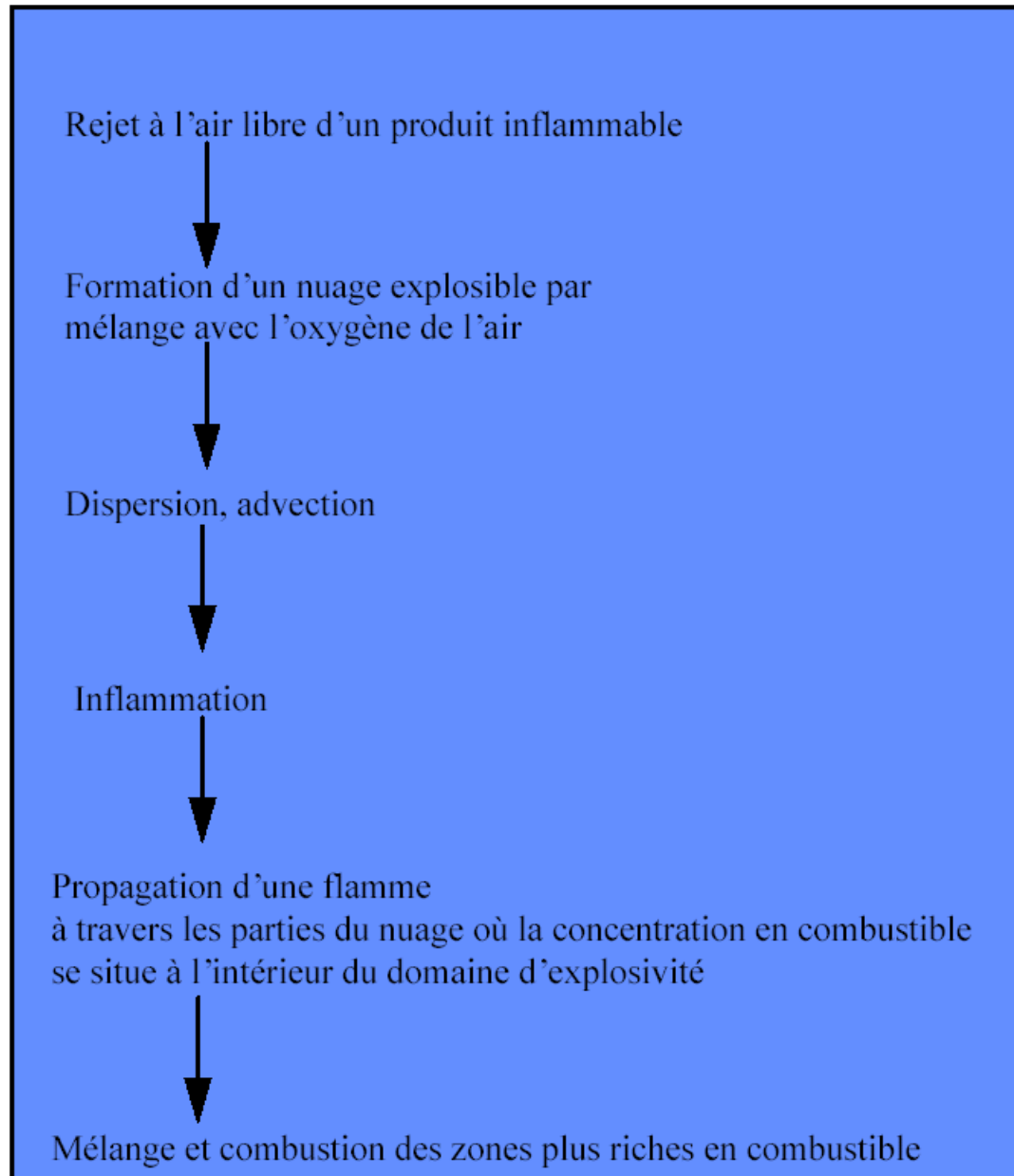
# COMBUSTION – DEFLAGRATION- DETONATION

- Le mélange combustible/carburant à température ambiante ne réagit pas
- Localement, une source d'énergie l'échauffe (étincelle, surface chaude etc...)
- Au voisinage de la source, très rapidement la combustion se produit portant les gaz à haute température (800 à 2000°C) (Flamme)
- De proche en proche les gaz chauds échauffent les zones voisines et la combustion se propage – Front de flamme.
- Le mécanisme d'échauffement détermine la vitesse de propagation

# Mécanisme de la déflagration



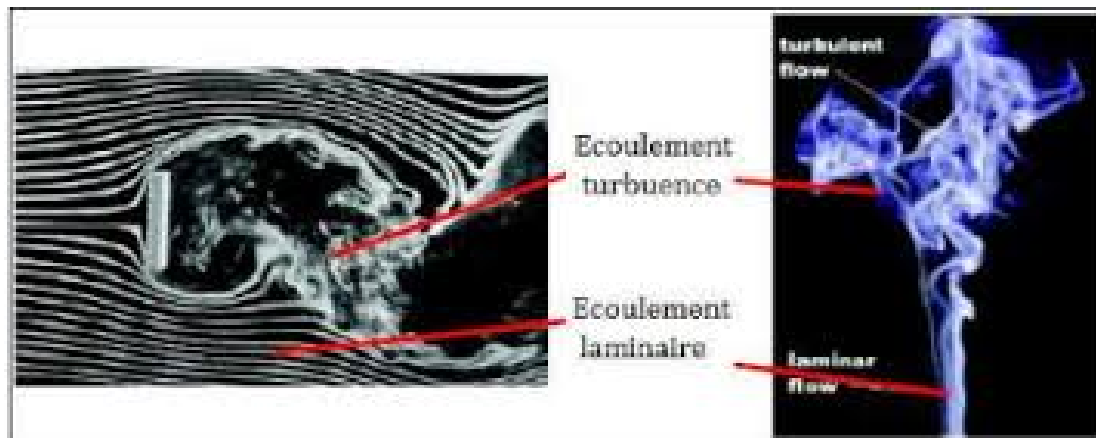
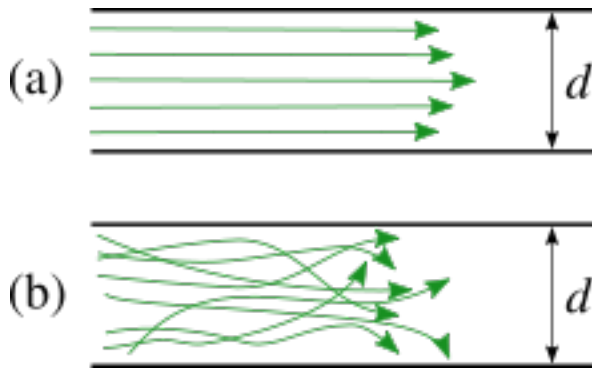
# Déroulement d'une explosion accidentelle de gaz



# Déflagration

- La source d'inflammation est de faible énergie (quelques mJ)
- Echauffement des gaz frais par transfert de chaleur et de matière depuis le front de flamme
- Transfert en régime laminaire ou turbulent dont dépend la vitesse de propagation
- Le front de flamme se déplace à vitesse subsonique. Les gaz frais sont comprimés par l'expansion du volume (effet piston). Il en résulte donc une augmentation continue de la surpression
- Accélération du front de flamme sensible aux obstacles et confinements qui accroissent la turbulence
- Eventuellement transition déflagration/ détonation

# Écoulement laminaire et turbulent



# Energies d'inflammation

## Caractéristiques d'inflammation de l'hydrogène et du propane

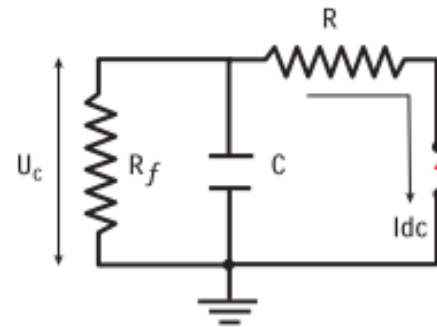
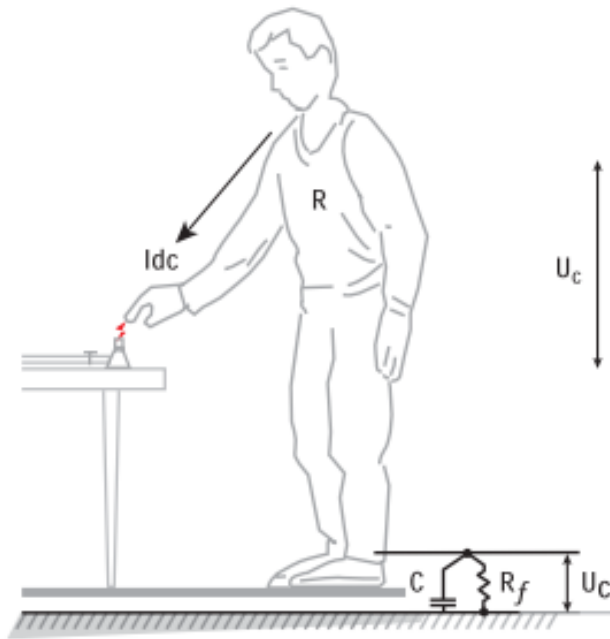
Propriétés	Unités	Hydrogène	Propane
Domaine d'inflammabilité dans l'air	<i>% vol</i>	4 - 75	2,1 – 9,5
Energie minimale d'inflammation	<i>mJ</i>	0,02	0,26
Température d'auto-inflammation	<i>°K</i>	858	760
Vitesse de combustion dans l'air (à $P_{atm}$ et $T_{amb}$ )	<i>cm/s</i>	265-325	30-40
Energie d'explosion	<i>g TNT/g produit</i>	24	10
	<i>kg TNT/cm<sup>3</sup> gaz (à PE)</i>	2,02	20,3

**source**: Commission of the European Communities and the Government of Québec, novembre 1993

# L'électricité statique: source d'inflammation

- Omniprésente: échange d'électrons entre matières différentes
- Les charges s'accumulent sur les matières isolantes ou non connectées à la terre
- Forte influence de l'humidité de l'air
- Concerne les corps solides; frottement entre corps ou séparation de corps collés,
- Les liquides en mouvement surtout non-polaires
- Les systèmes multiphasiques

# Décharge électrostatique



C et R représentent  
la capacité et la résistance  
électrique du corps humain  
R<sub>f</sub> représente la résistance de  
fuite de cette capacité

*Schéma électrique équivalent*



# Décharge électrostatique

- Energie:  $W = 0,5 C V^2$

Objet chargé	Capacité C (pF)	Potentiel U (kV)	Énergie W (mJ)
Bride	10	10	0,5
Petit récipient (50 litres)	50	8	2
Personne	150	12	11
Fût métallique (200 litres)	200	20	40

*Valeurs type de l'énergie des décharges étincelles*

# Electricité statique Mesures de sécurité

- Mise à la terre de toutes les masses métalliques, réservoirs de liquides inflammables etc...y compris les instruments utilisés de façon temporaire (pour la prise d'échantillons par ex.)
- Eviter les vitesses relatives importantes
- Ne pas intervenir immédiatement sur un appareil susceptible d'avoir accumuler des charges, par ex. réservoir récemment rempli d'un liquide inflammable et isolant électrique (essence, solvant etc..)
- Ne pas remplir une citerne en pluie mais par le fond
- Attention au CO<sub>2</sub> d'inertage d'atmosphères explosibles, il doit être exempt de cristaux

# Principales mesures pour prévenir les risques d'incendie ou d'explosion liés à l'électricité statique

## Environnement de travail et équipements

- Dans une atmosphère explosive, augmenter le débit ou l'efficacité de la **ventilation** afin que la concentration air-gaz ou air-poussières n'atteigne en aucun cas la limite d'explosivité
- Humidifier l'atmosphère
- Éviter les sols et les **revêtements de sols** non conducteurs
- Rendre équipotentiels et mettre à la terre tous les éléments conducteurs
- Utiliser des éliminateurs inductifs ou électriques
- Utiliser du matériel ou des équipements antistatiques

## Habillement du personnel

- Utiliser des chaussures ou des vêtements antistatiques

## Produits chimiques utilisés

- Par exemple, remplacer un solvant inflammable par un solvant ininflammable ou possédant un point d'éclair plus élevé
- Ajouter à certains liquides inflammables des produits antistatiques pour diminuer leur résistivité trop importante

## Moyens de production et de manutention

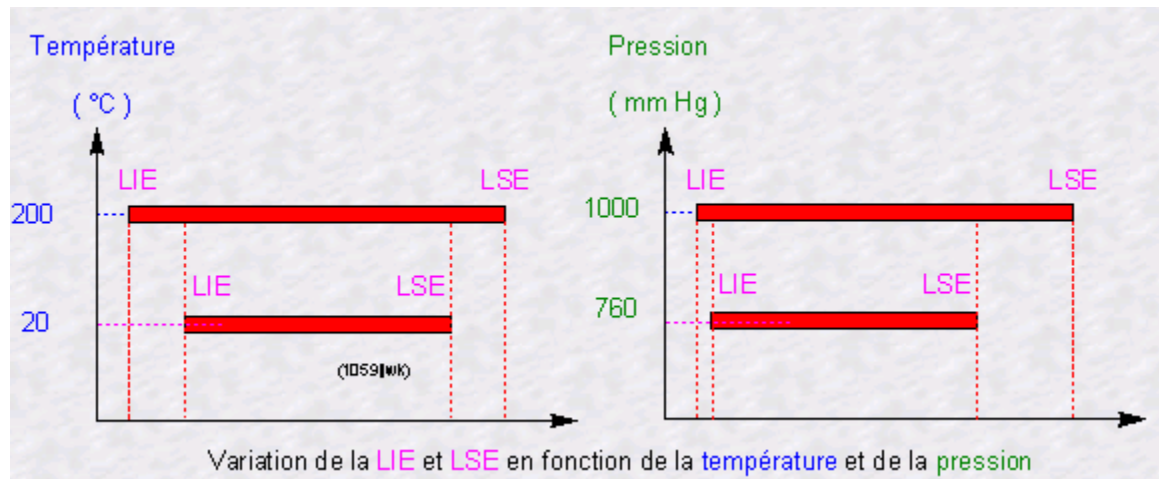
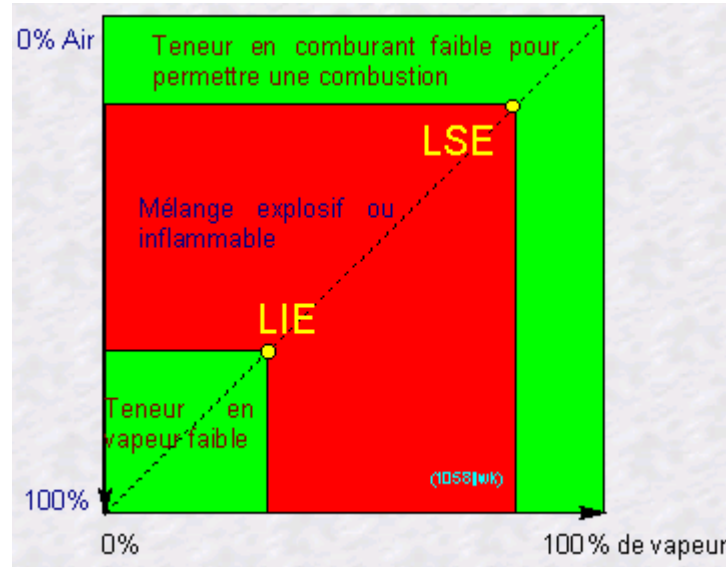
- Remplacer des éléments isolants par des éléments conducteurs au sens électrostatique
- Travailler en enceinte fermée et atmosphère inerte (sous azote)
- Limiter si possible la vitesse d'écoulement des liquides et des matières pulvérulentes en augmentant la section des canalisations qui seront réalisées sans coudes brusques ni saillies internes superflues
- Limiter la hauteur de la chute dans l'alimentation gravitaire
- Limiter la pression et les frottements sur les guides et les rouleaux d'entraînement qui seront légèrement dépolis (textiles, papiers)
- Utiliser des bandes transporteuses, courroies et tuyaux réalisés avec des matériaux conducteurs

Gaz combustible mélangé à de l'air en proportion généralement un peu supérieure à la stœchiométrie. (-)	Vitesse maximum de combustion laminaire $S_u$ (m/s)
Hydrogène	3,5
Méthane	0,45
Ethane	0,53
Propane	0,52
Butane	0,5
Pentane	0,52
Hexane	0,52
Heptane	0,52
Acétylène	1,58
Ethylène	0,83
Propylène	0,66
Butylène	0,57
Benzène	0,62
Cyclohexane	0,52
Ammoniac <sup>6</sup>	0,07

# Détonation dans les gaz

- Amorçage par un apport d'énergie important.
- L'expansion des gaz brûlés comprime les gaz frais.
- Par compression adiabatique la température des gaz comprimés atteint la température d'autoinflammation
- La vitesse du front de flamme est supersonique ( vitesse du son dans les gaz chauds augmentée de la vitesse de déplacement des gaz). Les flammes accompagnent donc la surpression . Il y a formation d'une onde de choc.
- vitesse de propagation des flammes supersonique, de l'ordre de 1000 à 2000 m/s.( pour l'hydrogène parfois  $> 3000\text{m/s}$ )

# Limites d'inflammabilité / explosivité



# Domaine d'inflammabilité des vapeurs émises par un liquide inflammable

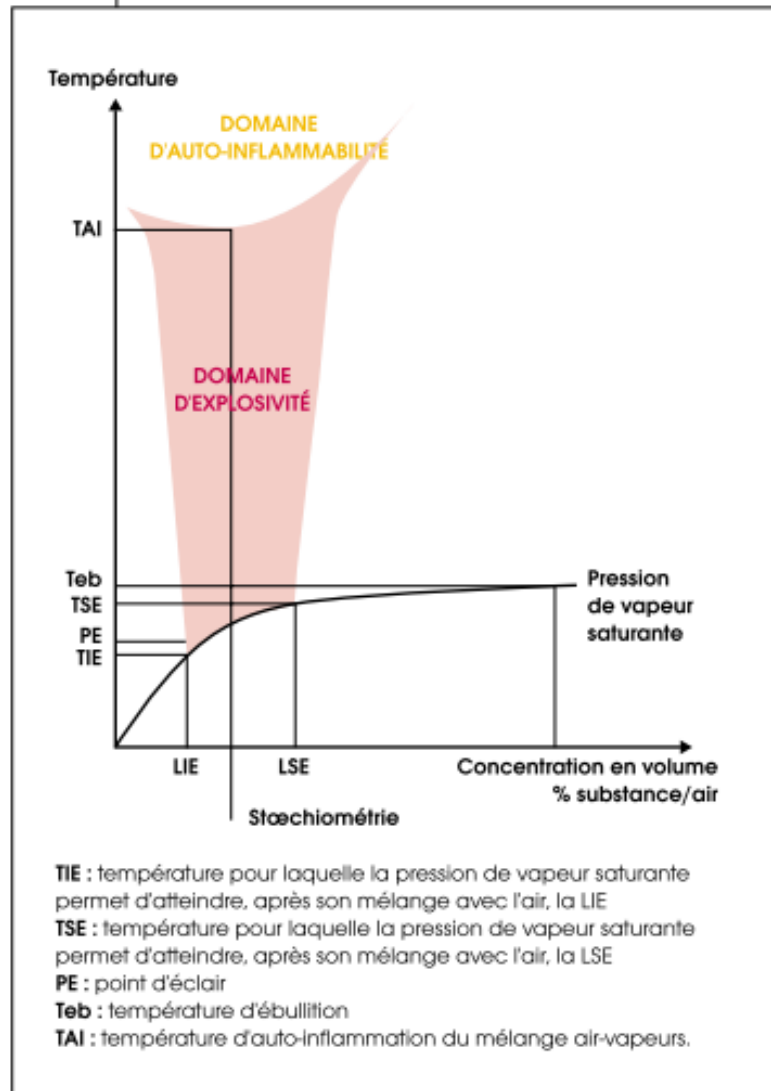


Figure 2 • Domaine d'inflammabilité des vapeurs émises par un liquide inflammable.

# Limites d'explosivité

Substance	LIE	LSE
Acétone	3%	13%
Acétylène	2.5%	82%
Benzène	1.2%	7.8%
Butane	1.8%	8.4%
Éthanol	3%	19%
Éthylbenzène	1.0%	7.1%
Éthylène	2.7%	36%
Diéthyléther	1.9%	36%
Diesel	0.6%	7.5%
Gazole	1.4%	7.6%
Gaz naturel	5%	15%
Hexane	1.1%	7.5%

Substance	LIE	LSE
Heptane	1.05%	6.7%
Hydrogène	4.1%	74.8%
Sulfure d'hydrogène	4.3%	46%
Kérosène	0.6%	4.9%
Méthane	5.0%	15%
Octane	1%	7%
Pentane	1.5%	7.8%
Propane	2.1%	9.5%
Propylène	2.0%	11.1%
Styrène	1.1%	6.1%
Toluène	1.2%	7.1%
Xylène	1.0%	7.0%



# Limites d'explosivité

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE CERTAINS COMBUSTIBLES  
EN MÉLANGE AVEC L'AIR, A TEMPÉRATURE ET PRESSION NORMALES

Combustible		$L_i$ (en % du volume total)	$L_s$ (en % du volume total)
Hydrogène	H <sub>2</sub>	4	74,5
Méthane	CH <sub>4</sub>	5	15
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	12,5
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,25	9,4
<i>n</i> -butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,7	8,5
<i>n</i> -hexane	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1,20	7
<i>n</i> -octane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1	6
<i>n</i> -décane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,75	5,4
Éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,1	32
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,5	(81)(100)
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,4	7,1
Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	3,3	19
Éther éthylique	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1,8	36,5
Oxyde de carbone	CO	12,5	74

*Nota.* — Ces limites ont été mesurées dans des tubes de diamètre supérieur ou égal à 50 mm, en propagation ascendante.

(document IFP)

# Point éclair

- Température minimale à laquelle un liquide donne des vapeurs en quantité suffisante pour atteindre la LIE.

*Méthode de mesure en coupelle ouverte ou fermée.*

- **Classement des produits**
- Extrêmement inflammables  $< 0^{\circ}\text{C}$
- $0^{\circ}\text{C} <$  Facilement inflammables  $< 21^{\circ}\text{C}$
- $21^{\circ}\text{C} <$  Inflammables  $< 55^{\circ}\text{C}$

# Limites d'explosivité et point d'éclair

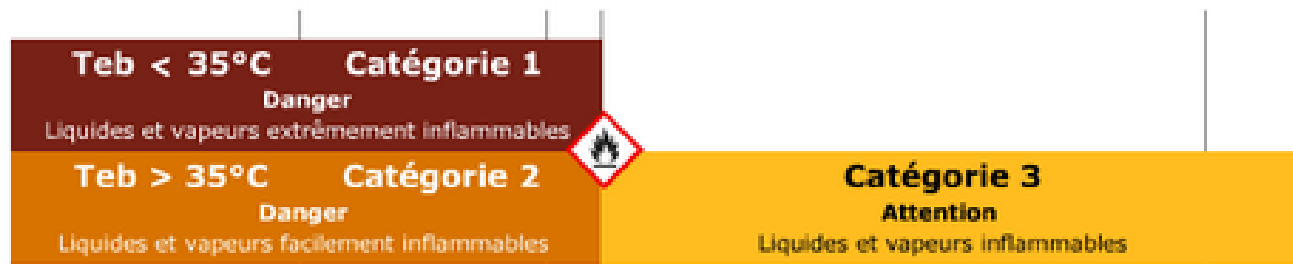
<b>Produit</b>	Température d'ébullition en °C	Point d'éclair en °C	TAI en °C	LIE en % en volume dans l'air	LSE en % en volume dans l'air
Acétate d'éthyle >>	77	- 4	425	2	11,5
Acétone >>	56	- 20	465	2,6	13
Méthyléthylcétone >>	80	- 9	404	1,4 à 93° C	11,4 à 93° C
Alcool éthylique >>	78	12	363	3,3	19
Éthylglycol >>	135	43	235	1,7 à 93° C	15,6 à 93° C
Éthylène-glycol >>	197	111	398	3,2	28
<i>n</i> -Hexane >>	69	- 22	223	1,2	7,4
Alcool méthylique >>	64	11	385	6,7	36
Méthylisobutylcétone >>	118	16	448	1,2 à 93° C	8 à 93° C
Alcool isopropylique >>	83	11	395	2	12
Toluène >>	111	4	480	1,2	7,1

# CLP

## Critères de classification des liquides et vapeurs inflammables

© Kaptitude.com

Règlement  
CLP



Directives  
du système  
préexistant



Point éclair  
(°C)

0




21

23

55




60

# CLP

Classification	Etiquetage	Critères de classification
<b>Liquide inflammable Catégorie 1</b>  H224 : liquide et vapeurs extrêmement inflammables	  Danger H224	Point d'éclair < 23°C  Température d'ébullition ≤ 35°C
<b>Liquide inflammable Catégorie 2</b>  H225 : liquide et vapeurs très inflammables	  Danger H225	Point d'éclair < 23°C  Température d'ébullition > 35°C
<b>Liquide inflammable Catégorie 3</b>  H226 : liquide et vapeurs inflammables	  Attention H226	23°C ≤ Point d'éclair ≤ 60°C

**A noter**, les **gazoles, carburants diesel** et **huiles de chauffage légères** dont le point d'éclair est compris **entre 55° C et 75° C** peuvent être considérés comme relevant de la **catégorie 3**.

# Éléments d'étiquetage pour les liquides inflammables

Classification	Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Pictogrammes SGH			
Mention d'avertissement	Danger	Danger	Attention
Mention de danger	H224: Liquide et vapeurs extrêmement inflammables	H225: Liquide et vapeurs très inflammables	H226: Liquide et vapeurs inflammables
Conseil de prudence Prévention	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280	P210 P233 P240 P241 P242 P243 P280
Conseil de prudence Intervention	P303 + P361 + P353 P370 + P378	P303 + P361 + P353 P370 + P378	P303 + P361 + P353 P370 + P378
Conseil de prudence Stockage	P403 + P235	P403 + P235	P403 + P235
Conseil de prudence Élimination	P501	P501	P501

# Zones ATEX

Catégorie zone ATEX	Définitions	Gaz & Vapeur	Poussières
1	Zone contenant en permanence ou depuis longtemps un mélange de gaz/air (ou poussières) explosif.	0	(20)
2	Zone dans laquelle un mélange gaz/air (ou poussières) explosif est susceptible d'apparaître au cours du fonctionnement normal de l'usine (risque occasionnel)	1	(21)
3	Zone dans laquelle l'apparition d'un mélange de gaz/air (ou poussières) explosif est improbable au cours du fonctionnement normal (dysfonctionnement de matériel)	2	(22)

# Influence des gaz inertes sur les limites d'inflammabilité

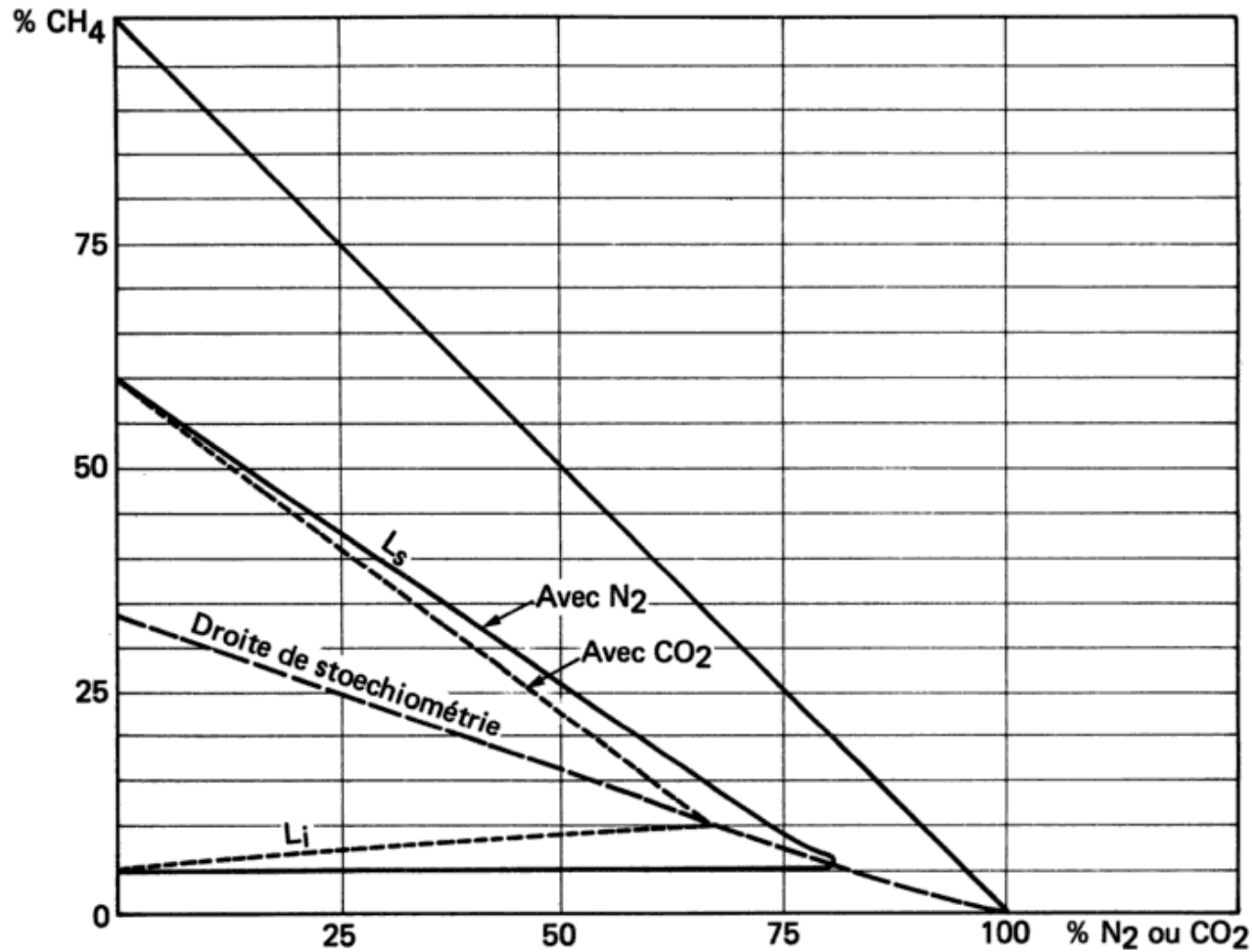


Fig. 1.1. — Limites d'inflammabilité de mélanges ternaires CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> à pression et température normales. (Document GDF)



# Inertage

TENEUR EN GAZ INERTE A LA LIMITE EXTRÊME D'INFLAMMABILITÉ

$C_nH_m$	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>
% N <sub>2</sub>	81,4	85	86,2	87	87,5	88	88,1	88,4	88,6

(document *GDF*)

# Corrections de température et de pression

$$LFL_T = LFL_{25} \left( 1 - 0.75(T - 25) / \Delta H_c \right)$$

$$UFL_T = UFL_{25} \left( 1 + 0.75(T - 25) / \Delta H_c \right)$$

$\Delta H_c$       Enthalpie de combustion en kcal/mol

La pression n'a que peu d'influence sur la limite inférieure d'inflammabilité

$$UFL_P = UFL + 20.6(\log_{10} P + 1)$$

$P$  pression absolue en Mpa

# Limites d'inflammabilité des mélanges

$$UFL_{mix} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{y_i}{UFL_i}}$$

$y_i$  sont les fractions volumiques des constituants

Formule identique pour la limite inférieure à partir des limites inférieures des constituants

# Inflammabilité dans l'oxygène pur

LIMITES D'INFLAMMABILITÉ DE CERTAINS COMBUSTIBLES  
EN MÉLANGE AVEC L'OXYGÈNE, A TEMPÉRATURE ET PRESSION NORMALES

Combustible		$L_i$ (en % du volume total)	$L_s$ (en % du volume total)
Hydrogène	H <sub>2</sub>	4	94
Méthane	CH <sub>4</sub>	5	60
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	52,5
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,2	45
Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,7	40
Oxyde de carbone	CO	12,5	94

(document *GDF*)

# Limites de détonabilité

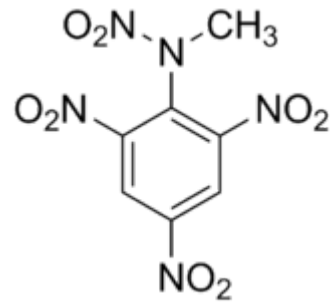
## COMPOSITIONS LIMITES DE DÉTONABILITÉ

Combustibles avec l'oxygène ou l'air (à pression et température initiales normales), exprimées en pourcent de volume de combustible dans le mélange total.

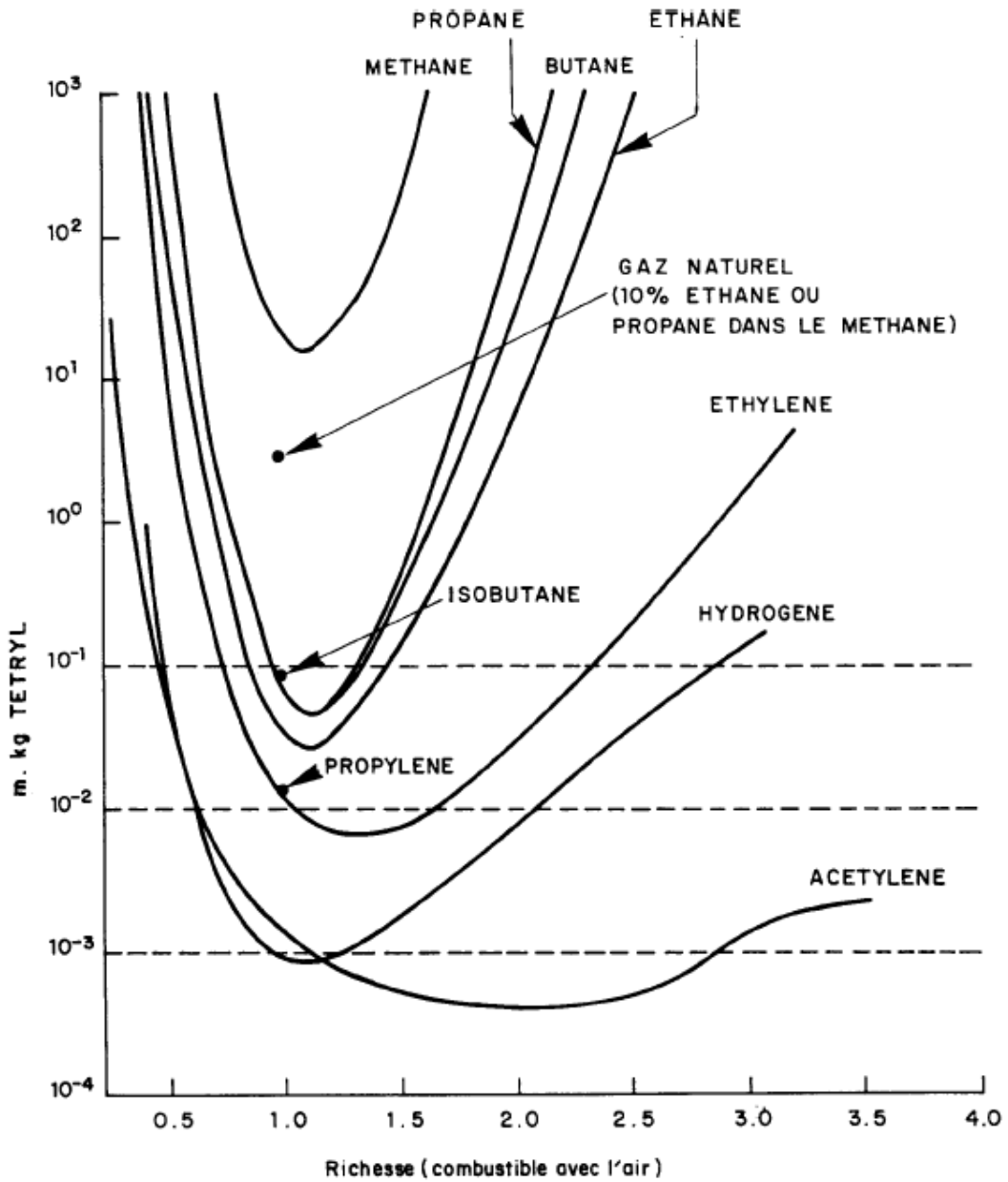
COMBUSTIBLE		COMBURANT			
		Air		Oxygène	
		Limite inférieure	Limite supérieure	Limite inférieure	Limite supérieure
H <sub>2</sub>	hydrogène . . . . .	18,3	58,9	15	90
CO + H <sub>2</sub>	mélange équimolaire d'hydrogène et d'oxyde de carbone	19	58,7	17,2	91
NH <sub>3</sub>	ammoniac . . . . .			25,4	75,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	acétylène . . . . .	4,2	50	3,5 à 3,6	92 à 93
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	éther éthylique . . . . .	2,8	4,5	2,6 à 2,7	40

# Tetryl

## 2,4,6-trinitrophénylméthylnitramine



Explosif puissant utilisé dans la fabrication de détonateurs, comme explosif d'amorçage



*Masse d'explosif Tétryl nécessaire à l'amorçage d'une détonation dans différents mélanges hydrocarbures-air.*

# TEMPERATURE D'AUTOINFLAMMATION (TAI)

- Température minimum où un mélange s'enflamme sans source d'ignition.
- Mesure difficile (influence des parois) – estimations peu précises
- Généralement  $TAI > 300^{\circ}\text{C}$
- Quelques substances ( $\text{CS}_2$ )  $TAI < 100^{\circ}\text{C}$
- $TAI < 250^{\circ}\text{C}$  : Aldéhydes, éthers, hydrocarbures saturés ( $\text{C}_n$   $n > 8$ ), dérivés de l'hydrazine etc...

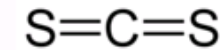


# Températures d'autoinflammation

Substance	Température
Phosphore blanc	34 °C
Éther	160 °C
Papier	233 °C
Gazole	257 °C
Butane	287 °C
Huile végétale	450 °C
Méthanol	455 °C
Magnésium	473 °C
Benzène	555 °C
Hydrogène	571 °C

# Autoinflammation

## Sulfure de carbone



### Général

Nom IUPAC	Disulfure de carbone
N° CAS	75-15-0
N° EINECS	200-843-6
Apparence	liquide incolore

### Propriétés chimiques

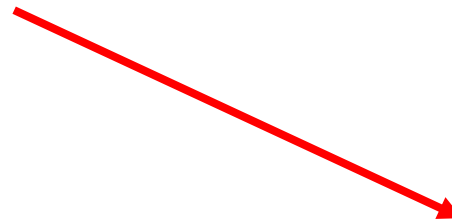
Formule brute	$\text{CS}_2$ [Isomères]
Masse molaire	76,142908 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ C 15,77%, S 84,23%

### Propriétés physiques

T° fusion	161,6 K (-111,6 °C)
T° ébullition	319,38 K (46,23 °C)
Solubilité	eau: 2,1 g/l (20 °C)
Masse volumique	1,260 à 20 °C (liquide)
T° d'auto-inflammation	363 K (90 °C)
Point d'éclair	243 K (-30 °C)
Limites d'explosivité dans l'air	1-50%
Pression de vapeur saturante	39,76 kPa à 20 °C
Viscosité dynamique	0,36 mPa.s à 25 °C
Conductivité thermique	0,162 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 20 °C
Conductivité électrique	$78\times 10^{-19} \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 18 °C

### Thermochimie

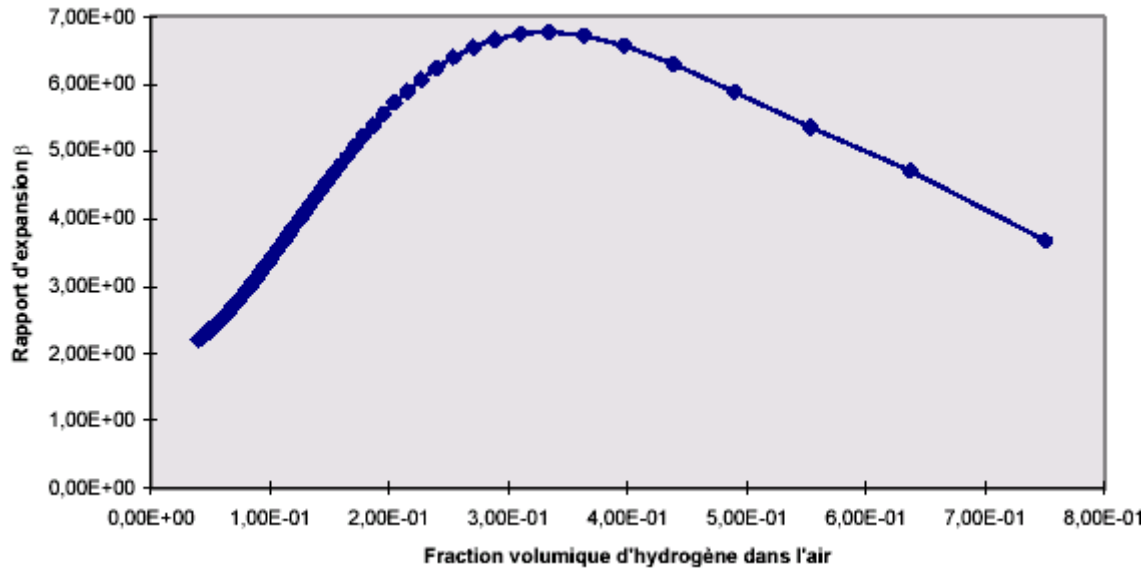
$S_{\text{gaz, 1 bar}}^{\circ}$	237,83 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$C_p$	76,45 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 25 °C (liquide)

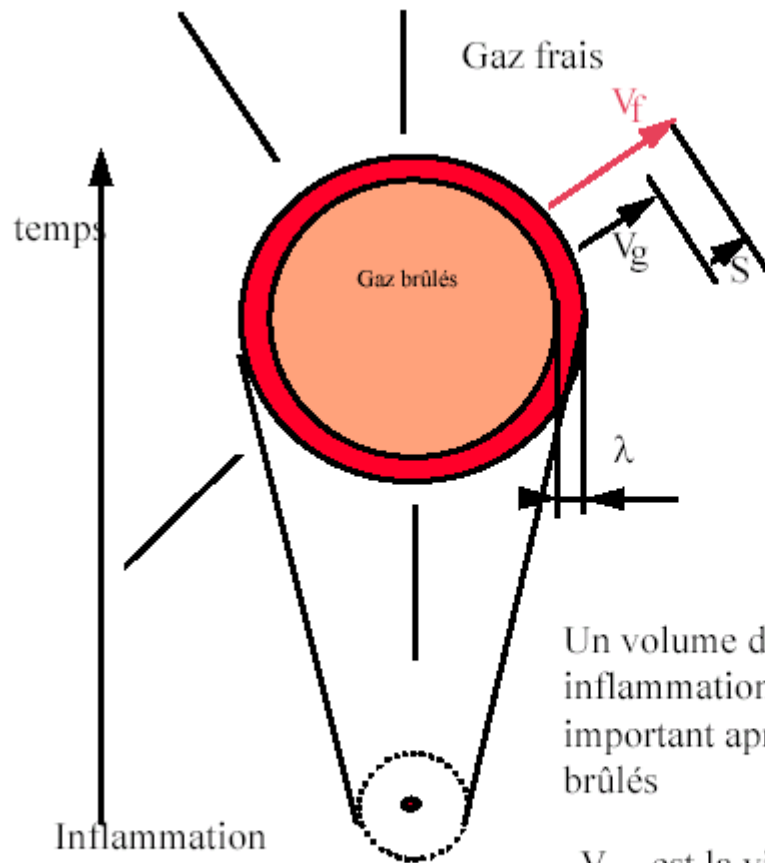


# Scénarios de rejet accidentel de liquides et gaz inflammables. Explosion de nuage de vapeur (U)VCE : (Unconfined) Vapour Cloud Explosion

- Phénomène :
- - fuite d 'hydrocarbures
- - formation et évaporation d 'une flaque au sol (cuvette de rétention)
- - mélange de l 'hydrocarbure gazeux avec l 'air
- - formation d 'un nuage inflammable
- - dispersion (dilution et transport) du nuage (éventuellement hors de la cuvette)
- - si présence d 'une source d 'inflammation, inflammation et combustion du nuage inflammable (« explosion »)
- - propagation d 'une onde de pression dans l 'environnement

# Expansion des gaz





Un volume donné de gaz frais avant inflammation devient  $\beta$  fois plus important après expansion des gaz brûlés

$V_g$  est la vitesse, en m/s, des gaz frais juste devant le front de flamme

$\lambda$  est l'épaisseur de flamme en m

$S$  vitesse de combustion laminaire ou turbulente en m/s

*Inflammation au cœur d'une charge gazeuse*

# Vapour Cloud Explosion

- - Calcul de dispersion atmosphérique pour déterminer :
  - la distance à la Limite Inférieure d 'Inflammabilité (LII)
  - le volume du nuage inflammable
  - La quantité d'énergie libérable par la déflagration
- Hypothèses considérées :
  - Conditions météorologiques
  - Caractérisation du terme source : pression de fuite, durée de fuite
  - Prise en compte de certaines barrières de sécurité à partir d 'une évaluation de leur performance (limitation de la durée de fuite, du débit, ...)
  - Prise en compte, lorsqu 'il y a lieu, des débits de fuite amont et aval.
  - Prise en compte, lorsqu 'il y a lieu, du caractère impactant du rejet et de sa direction.

# Vapour Cloud Explosion

## Méthodes de calcul des effets

- Méthodes disponibles :
  - Equivalent TNT :
    - n 'est pas applicable pour le calcul des effets en champ proche
    - n 'est pas toujours majorante !
  - Méthode Multi-énergie : **Méthode recommandée**
    - prend en compte l 'environnement du rejet
    - applicable au calcul des effets en champ proche

# Similitudes des surpressions

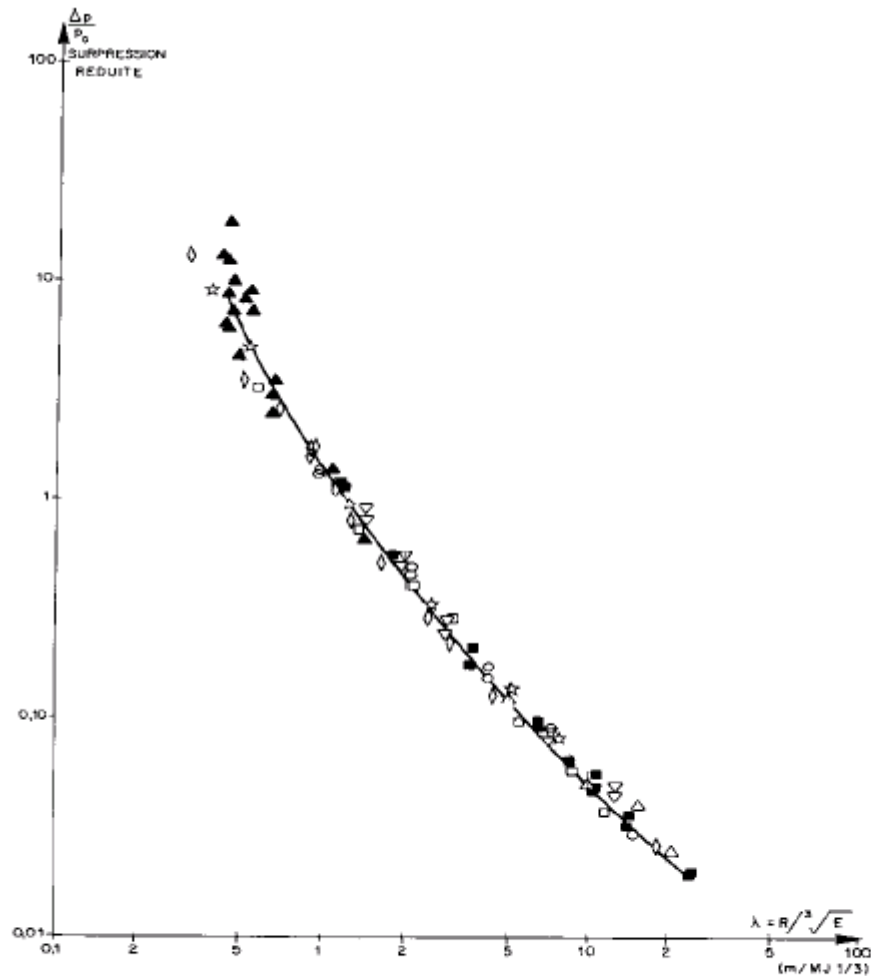
Pour une même valeur du paramètre  $\lambda$ , on observe des effets identiques.

$\lambda = (\text{distance à l'épicentre}) / (\text{énergie libérée par l'explosion})^{1/3}$

Lorsque l'explosion libère 8 fois plus d'énergie, on observe des effets identiques à une distance 2 fois plus grande.



# Similitudes des surpressions

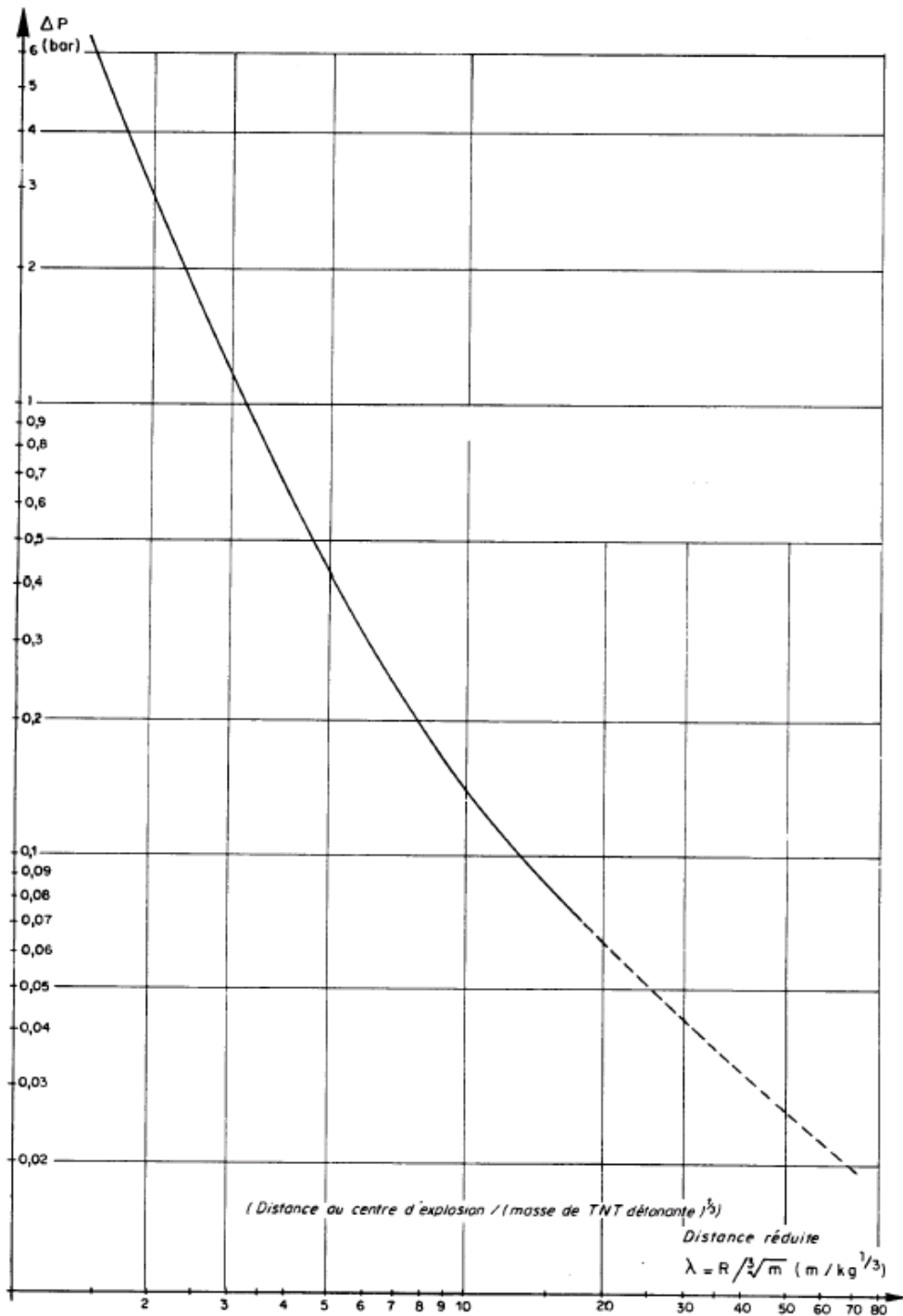


*Similitude dans la décroissance des surpressions engendrées au cours de différents essais de détonations - tirée de (Lannoy, 1984)*

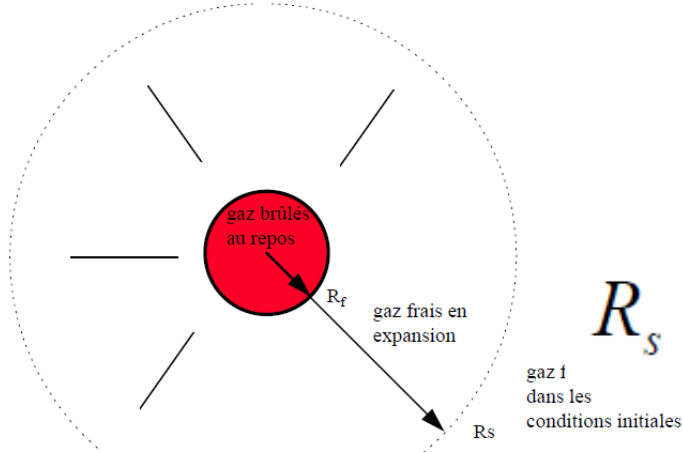
$$M_{TNT} = a \times \frac{E_{gaz}}{E_{TNT}}$$

- $E_{gaz}$  représente l'énergie que le combustible considéré peut libérer après combustion,
- $E_{TNT}$  représente l'énergie libérée par l'explosion d'un kg de TNT soit environ 4690 kJ,
- et  $a$  représente le « rendement » de l'explosion de gaz.
  - le rendement moyen d'une explosion accidentelle est de 4 % et la probabilité pour que le rendement  $a$  soit effectivement inférieur ou égal à 4 % est de 0,6,
  - si le rendement considéré est de 10 % alors la probabilité pour que  $a$  soit effectivement inférieur ou égal à 10 % est de 0,97
  - si  $E$  est l'énergie de la masse contenue dans le seul volume explosible alors  $a$  est voisin de 50%

# Surpression: Équivalent TNT



# MODELISATION ANALYTIQUE DES DÉFLAGRATIONS SPHÉRIQUES



*écoulements engendrés par une déflagration sphérique*

$$R_s = C \times t$$

$\beta$  rapport d'expansion  $p_f/p_b$

gaz f dans les conditions initiales

$$\Delta P(R) = 2 \times \rho \times V_f^2 \times (1 - \beta^{-1}) \times \frac{R_f}{R} \times (1 - (1 - \beta^{-1}) \times (\frac{R_f}{R})^3 / 4)$$

$R \sim R_f$

$$\Delta P(R) = 2 \times \rho \times V_f^2 \times (1 - \beta^{-1}) \times (\frac{R_f}{R} - \frac{V_f}{C})$$

$R > R_f$

La surpression augmente avec le rapport d'expansion et la vitesse de flamme

# LA METHODE MULTI-ENERGIE

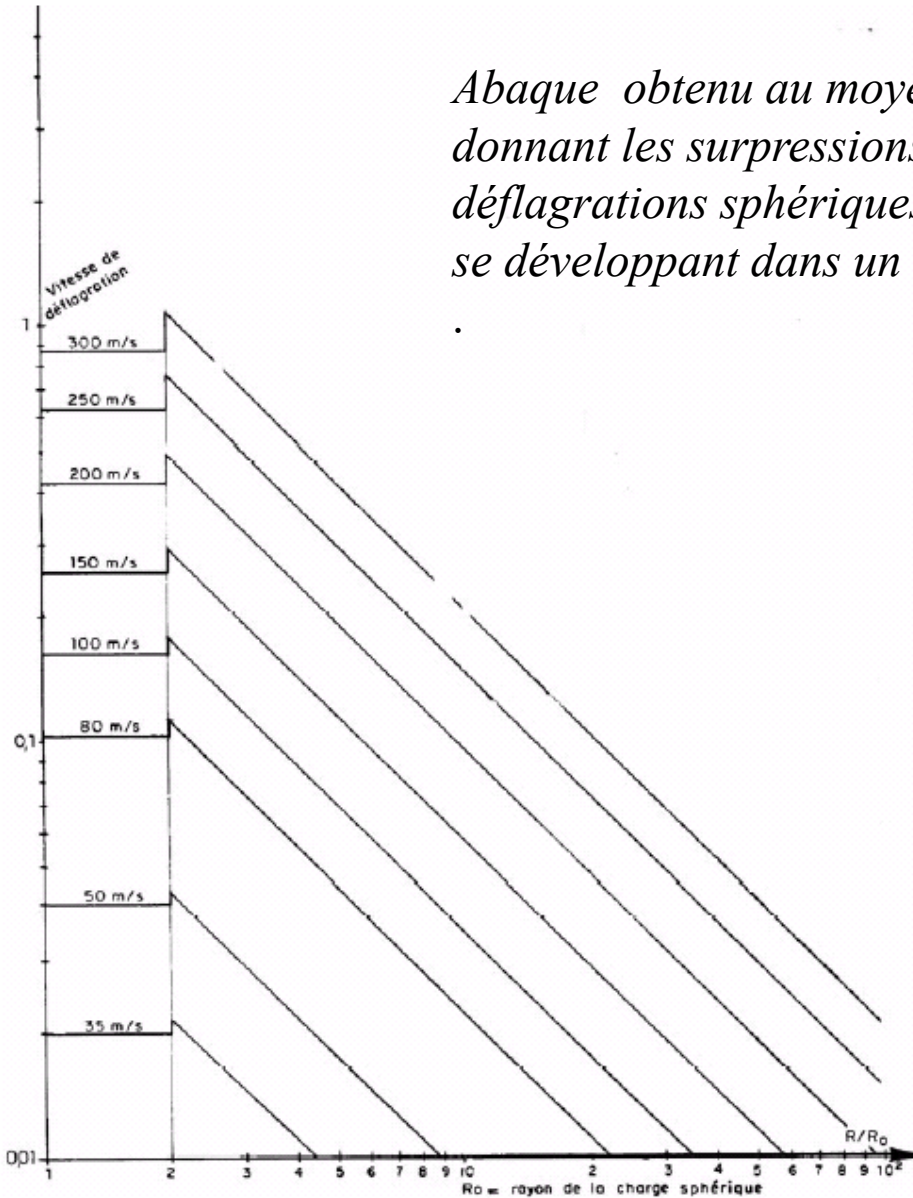
- Seules les flammes à propagation rapide (vitesse de flamme  $V_f > 20\text{m/s}$ ) engendrent des surpressions ou si les gaz sont confinés.
- L'explosion est divisée en un ensemble d'explosions élémentaires prenant place dans des zones différentes caractérisées par la densité d'obstacles (turbulence) et le degré de confinement.
- Chaque explosion élémentaire est caractérisée par un indice de violence (de 1 à 10 , en zone encombrée : généralement  $\geq 6$  détonation = 10).
- Surpressions calculées par la solution des équations d'Euler (vitesse constante) avec l'hypothèse d'une charge hémisphérique ou encore ignition au centre du nuage inflammable
- Champ de surpression calculé par résolution numérique (code BLAST)
- Détermination des distances d'effets calculées à partir du point d'inflammation, d'après les abaques Multi-énergie

# Indice de violence

Energie d'inflammation		Le degré d'encombrement			Le degré de confinement		Indice
faible	forte	fort	faible	inexistant	existant	inexistant	
	×	×			×		7 - 10
	×	×				×	7 - 10
×		×			×		5 - 7
	×		×		×		5 - 7
	×		×			×	4 - 6
	×			×	×		4 - 6
×		×				×	4 - 5
	×			×		×	4 - 5
×			×		×		3 - 5
×			×			×	2 - 3
×				×	×		1 - 2
×				×		×	1

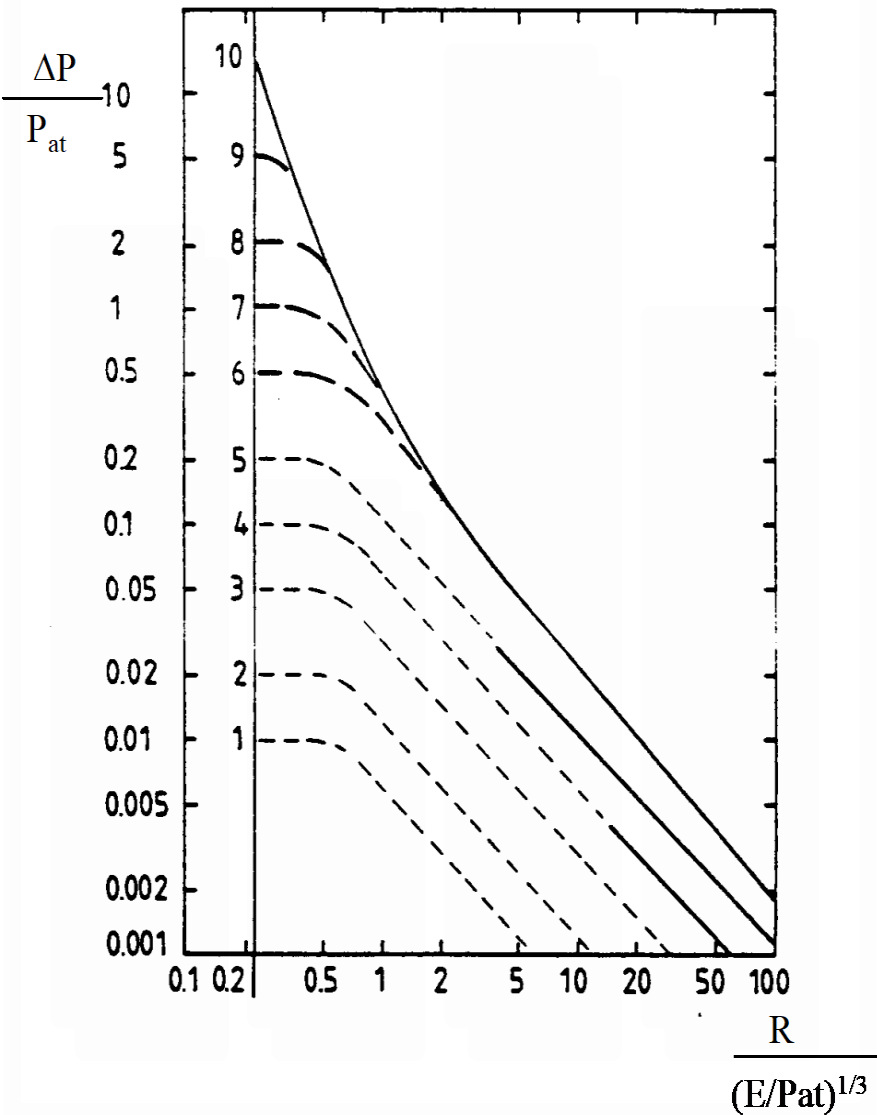
# Abaque multiénergie

$$\frac{\Delta P}{P_{at}}$$



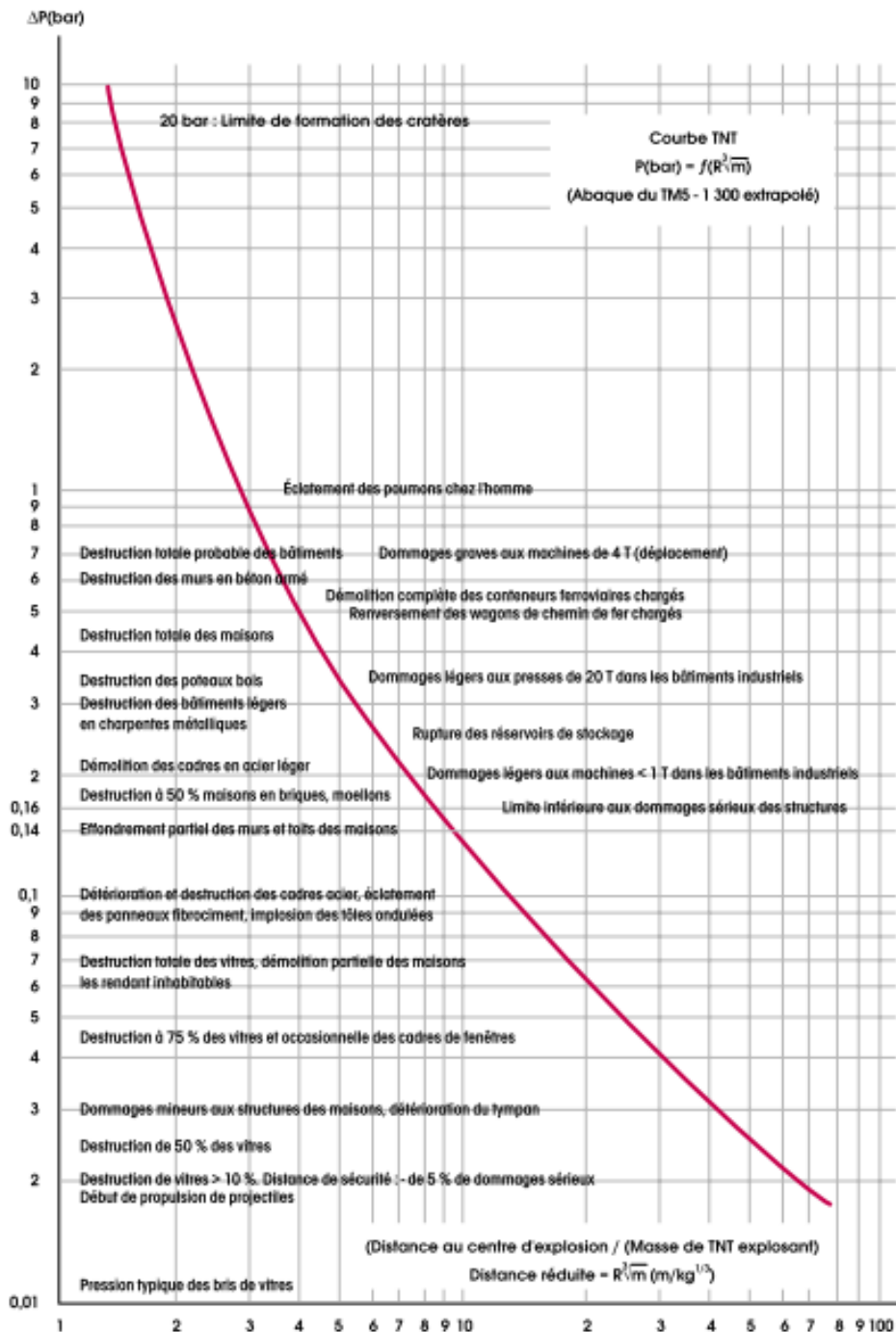
*Abaque obtenu au moyen des modélisations analytiques donnant les surpressions engendrées par des déflagrations sphériques à vitesse de flamme constante se développant dans un espace infini*

# Méthode Multi-énergie



*Abaque relatif à la méthode Multi-Energie  
donnant les surpressions engendrées  
par des déflagrations à vitesse de flamme constante  
de volumes explosibles hémisphériques posés au sol*





# Les effets des surpressions

- 20 mbar correspondent aux effets de bris de vitres
- 50 mbar correspondent aux effets irréversibles et aux dégâts légers sur les structures
- 140 mbar correspondent aux premiers effets létaux et aux dégâts sérieux sur les structures
- 200 mbar correspondent aux effets létaux significatifs et aux dégâts graves sur les structures
- 300 mbar correspondant à des dégâts très graves sur les structures

# Les effets sur les structures

Surpression moyenne Appliquée (mbar)	Type de dégâts
20 mbar	bris de vitres
100 mbar	bris de panneaux genre Eternit
200 mbar	fissuration de murs de parpaings de 25 cm d'épaisseur
500 mbar	écroulement de murs de briques de 25 cm d'épaisseur
700 mbar	destruction probablement totale de bâtiments

# Les effets sur les structures

Surpression	Effets
1 à 2 mbar	bruit de fond (137 dB, si basse fréquence 10-15Hz)
2 à 3 mbar	grand bruit (143 dB), "boum" sonique
20 mbar 50 mbar	destruction de 10 % des vitres destruction de 75% des vitres
30 à 60 mbar	Dégâts structurels mineurs, cloisons et éléments de menuiserie arrachés, tuiles soufflées
70 à 140 mbar	Joints entre des tôles ondulées en acier ou en aluminium arrachés
140 mbar	Effondrement partiel des murs des maisons
170 mbar	Destruction à 50 % des maisons en briques
150-200 mbar	Murs en parpaings ou en béton non armé détruits
200 mbar	Rupture des structures métalliques et déplacement des fondations
140 à 280 mbar	Maisons inhabitables, effondrement partiel ou total de la toiture, démolition d'1 ou 2 murs extérieurs
350 à 500 mbar	Maisons d'habitation détruites

# Les effets sur l'homme

Surpression appliquée (mbar)	Nature des dégâts
Jusqu'à 70 mbar	Risques minimales
de 150 à 200 mbar	Renversement des personnes
350 mbar	Rupture des tympons
1 000 mbar	Lésions aux poumons

Seuil critique correspondant à l'apparition de la létalité  
- Z.E.L. (1) -

140 mbar

Seuil critique correspondant à l'apparition des effets irréversibles  
- Z.E.L. (2) -

50 mbar

# Les effets sur l'homme

Surpression	Effets
1 à 2 mbar	bruit de fond (137 dB, si basse fréquence 10-15Hz)
2 à 3 mbar	grand bruit (143 dB), "boum" sonique
20 mbar	Blessures indirectes par bris de vitres
50 mbar	Seuils des effets irréversibles (par effets indirects)
140 mbar	Premiers effets létaux par effets indirects: 1% de létalité par effets indirects dans la population
200 mbar	Effets létaux par effets directs: potentiellement 1% de létalité par effets directs dans la population (Hémorragie pulmonaire)
340 -350 mbar	Effets directs: Probabilité de rupture des tympans = 1%
430 mbar	Effets directs: Probabilité de rupture des tympans égale à 50 %
700 mbar	Effets létaux par effets directs: potentiellement 99% de létalité (Hémorragie pulmonaire)

- Comparaison avec les effets du vent /ordre de grandeurs

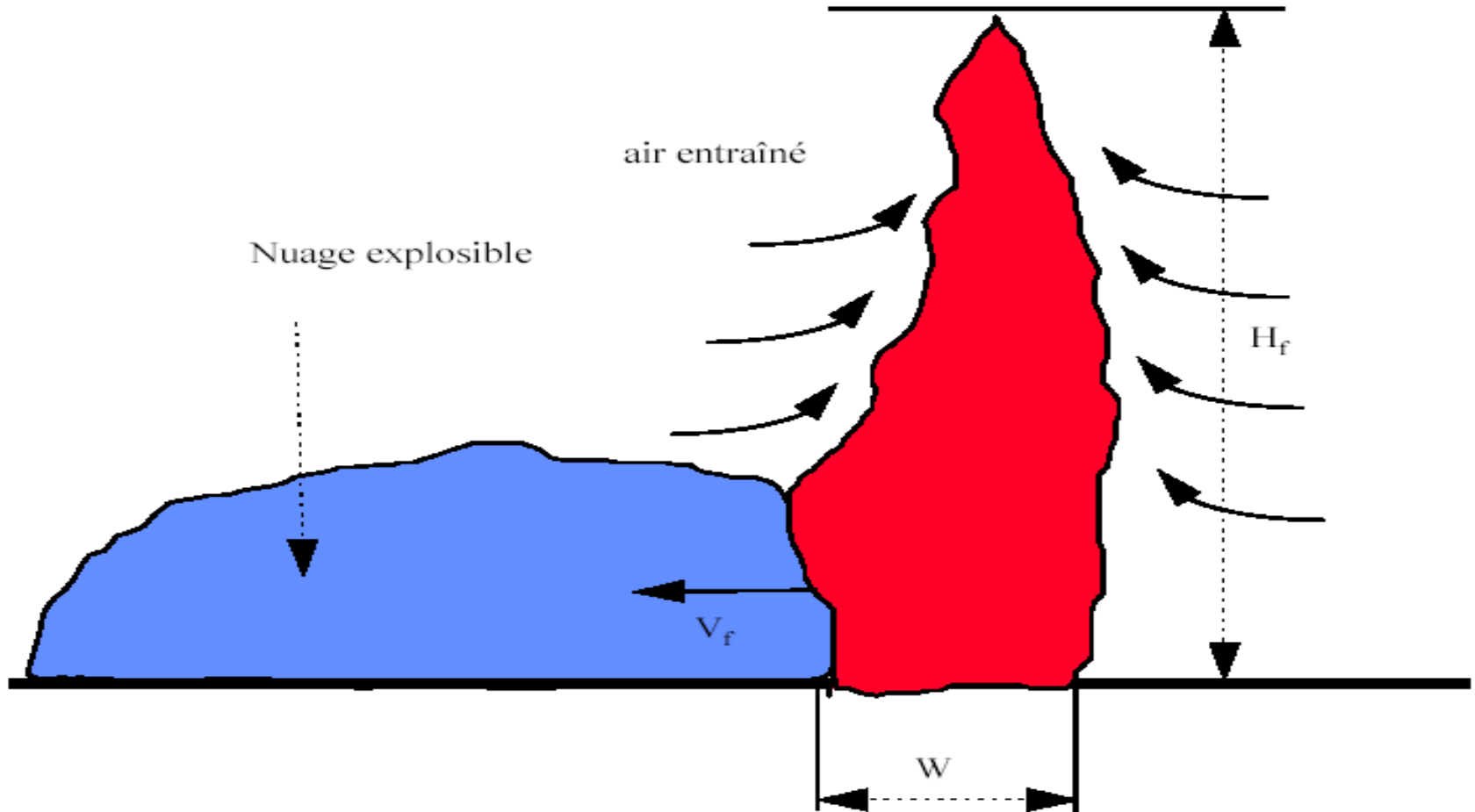
- Onde de surpression

Habitation	Action équivalente à la pression dynamique
Habitation soumise à 50 mbar – ODC: Face1 (face perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde de surpression)	2000 kg/m <sup>2</sup>
Habitation soumise à 140 mbar – ODC: Face1 (face perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde de surpression)	6000 kg/m <sup>2</sup>

- Vent

Habitation	Vitesse du vent (km/h)	Action équivalente à la pression dynamique normale (Règle Neige et Vent NV65 )
Habitation en zone 2 (Landes) – Paroi au vent	112	60 kg/m <sup>2</sup>
Habitation en zone 4 (Bouche du Rhone) – Paroi au vent	137	90 kg/m <sup>2</sup>

# Les effets thermiques





# Les effets thermiques

$$\Phi = ff \times \tau \times \Phi_0$$

l'émittance  $\Phi_0$  des flammes,  
la transmittivité  $\tau$  du milieu séparant les flammes d'une cible recevant le rayonnement,  
le facteur de forme  $ff$ , qui dépend essentiellement de l'angle solide entre les flammes et la cible considérée.

$$\Phi_0 = \varepsilon \times \sigma \times (T_f^4 - T_{amb}^4)$$

$\varepsilon$  l'émissivité des flammes qui rayonnent

$\sigma$  est la constante de Stephan-Boltzmann qui vaut  $5,67 \cdot 10^{-8}$ ,

$\Phi_0$  170 à 220kW/m<sup>2</sup>

Létalité  $\sim 1\%$  à la distance correspondant à LIE

# Les effets thermiques

- la résistance au feu est plus élevée pour les durées d'exposition courtes.
- 3 kW/m<sup>2</sup> (exposition de 30 secondes)  
effets irréversibles
- 5 kW/m<sup>2</sup> (exposition de 60 secondes)  
premiers effets létaux
- 8 kW/m<sup>2</sup> effets létaux significatifs

# Les effets thermiques

Effet		Dose thermique ([kW/m <sup>2</sup> ] <sup>4/3</sup> .s)
Douleur	Gaz de France	85 - 129
	HSE	92
Seuil brûlure 1 <sup>er</sup> degré		105 (HSE)
		200 (Hymes)
Seuil brûlure 2 <sup>ème</sup> degré (Hymes)		700
Seuil brûlure 3 <sup>ème</sup> degré (HSE)		1000
Effets létaux (1%) (Baker et al.)		1000
Effets létaux (50%)		2000

# Les effets thermiques

Description	Flux thermique (kW/m <sup>2</sup> )
Soleil à 12 h en été (Casablanca)	1
Seuil admissible d'exposition du personnel	1,6
Seuil des blessures irréversibles (Baker et al.)	3
Intervention possible pendant quelques minutes pour des urgences de personnel sans protection, mais avec vêtements appropriés. (API)	4,7
Seuil de létalité (Baker et al.)	5
Intervention possible pendant 1 minute pour des urgences de personnel sans protection, mais avec vêtements appropriés. (API)	6,3
Seuil admissible d'intervention en tenue ignifuge	8
Niveau possible pour du personnel pendant quelques secondes pour de l'évacuation seulement. (API)	9,5

# Les effets thermiques

Nature du dommage	Flux critique (kW/m <sup>2</sup> )
Déformations conséquentes des éléments en matériaux synthétiques	2
Affaissement et rupture des vitres	4-5
Apparition d'un risque d'inflammation pour les matériaux combustibles (tels que le bois) en présence d'une source d'ignition	10
Inflammation du diesel en 120 s	10
Inflammation de la végétation	10-12
Fonte des plastiques	12
Résistance supposée d'un immeuble normal	14
Inflammation des surfaces exposées au flux radiatif et ainsi rupture et/ou destruction des éléments de structure en bois ou en matériaux synthétiques	15
Flux limite de tenue des structures pour une exposition prolongée, hors structures en béton	16
Inflammation du diesel en 40 s	20
Déformations conséquentes de structures métalliques.	25
Inflammation spontanée du bois	25-30
Affaissement ou rupture des structures en acier	100

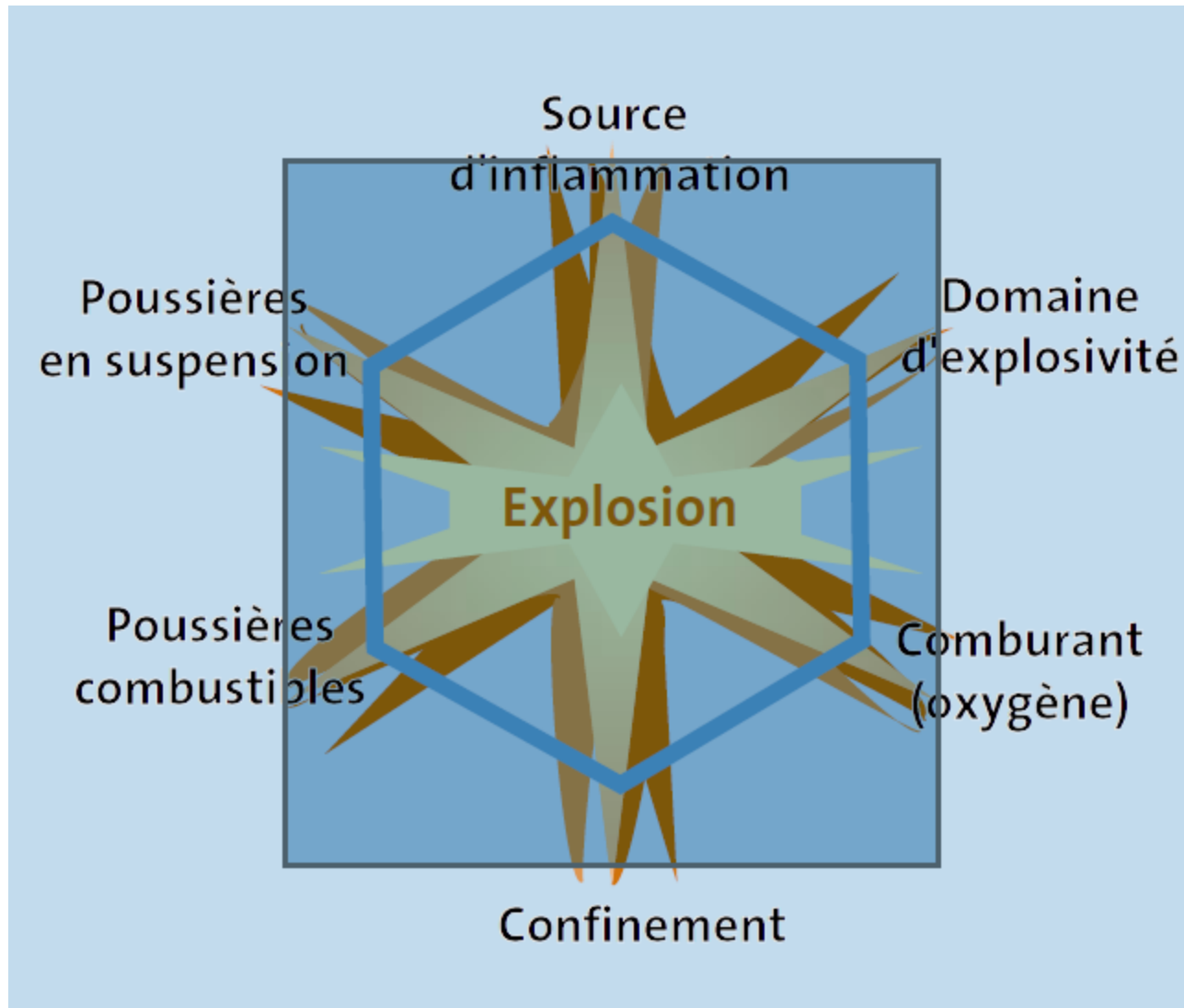
# Brouillards et poussières

- Les solides combustibles finement divisés et dispersés peuvent donner lieu à des atmosphères explosives. Les brouillards aussi.
- Charbon, sciure de bois, polymères, pigments, son de céréales, amidon, sucre, métaux etc...D'autant plus sensible que la teneur en matières volatiles est élevée. Un tiers dû au bois et céréales; Un quart dû aux produits alimentaires et pour animaux.
- Les appareils vulnérables comprennent broyeurs, silos, tuyauteries de transport pneumatique, hall de stockage de matières pulvérulents
- Caractéristiques analogues aux nuages de vapeur( limites d'inflammabilité, vitesse de propagation etc...
- LIE d'autant plus basse que la granulométrie est fine(pour le sucre de 40 à 180g/m<sup>3</sup> si la surface spécifique diminue de 0,38 à 0,23 m<sup>2</sup>/gr; explosion improbable pour des particules de taille supérieure à 200-500 microns.
- Attention à la mise en suspension des poussières par une déflagration initiale portant les gaz à plus de 10m/s. Nécessité de maintenir les ateliers propres.

# Brouillards et poussières

- Les vitesses de montées en pression sont souvent élevées
- Attention aux nuages explosifs hybrides (poussières+gaz inflammable, présence de solvant)
- Influence du taux d'humidité des poussières, inflammation improbable au-delà de 30%
- Inertage en dessous d'une concentration limite en oxygène, variable selon le diluant (azote, dioxyde de carbone)

# Brouillards et poussières





# Brouillards et poussières

## Autres paramètres importants

### Mélanges hybrides

Les mélanges hybrides, composés à la fois de vapeur (ou gaz) et de poussières avec l'air, nécessitent des mesures de prévention particulières intermédiaires entre celles prises pour les gaz et vapeurs et celles prises pour les poussières.

La rétention de solvant augmente fortement les caractéristiques de l'explosion.

### Initiation de l'explosion

La violence d'une explosion de poussières croît généralement avec l'énergie de la source d'inflammation.

### Turbulence

La turbulence initiale d'une atmosphère inflammable accroît légèrement la pression et très fortement la vitesse de montée en pression et, par conséquent, la violence. Il n'existe pas de méthode de mesure de la turbulence existant dans les installations industrielles.

### Taux d'humidité

La rétention d'eau abaisse les caractéristiques d'explosivité d'une poussière. La présence d'humidité sous forme de vapeur d'eau diminue l'explosivité de plusieurs manières : elle favorise la cohésion des poussières et leur agglomération, diminue la formation des charges d'électricité statique et absorbe de la chaleur.

# Brouillards et poussières

Tableau 1 • Table des températures et énergies minimales d'inflammation - concentrations minimales d'explosion (d'après l'US Bureau of Mines).

Poussières	Température minimale d'inflammation		Énergie minimale d'inflammation (nuages) (mJ)	Concentration minimale d'explosion (nuages) (g/m <sup>3</sup> )	Pressions maximales d'explosion (bar)	Vitesses maximales de montée en pression (bar.s <sup>-1</sup> )
	couche	nuage (°C)				

## ■ POUSSIÈRES D'ORIGINE AGRICOLE

Amidon (blé)	380	400	25	25	8	500
Arachide (coques)	210	460	50	45	8	560
Blé (vrac)	220	500	60	65	5	160
Bois/pin (farine)	260	470	40	35	8	400
Cacao	240	510	100	75	5	85
Coton brut	520	-	100	190	5	30
Cellulose	270	480	80	55	9	320
Dextrine	390	410	40	40	9	400
Farine/froment	440	440	60	50	7	200
Fécule de maïs	-	380	30	40	7	500
Lait en poudre	200	490	50	50	7	300
Liège	210	460	35	35	7	500
Malt	250	400	35	55	7	300
Riz	450	510	100	85	3,5	50
Soja (farine)	340	550	100	60	7	55
Sucre	400	370	30	45	8	350

**POUSSIÈRES MÉTALLIQUES**

Aluminium broyé <sup>(1)</sup>	460 à 900	550 à 700	50 à 120	45 à 120	6 à 7,5	500 à 1 000
Aluminium en paillettes <sup>(1)</sup>	400 à 900	600 à 700	10 à 100	40 à 60	6,5 à 8	500 à 1 400
Aluminium pulvérisé <sup>(1)</sup>	490 à 700	550 à 800	15 à 160	40 à 140	4 à 6,5	500 à 1 400
Antimoine	330	415	1 900	420	2	20
Cadmium	250	570	4 000	-	0,5	9
Chrome électrolytique	400	580	40	230	4	350
Cuivre	-	900	-	-	-	-
Étain	430	630	80	190	3,5	120
Fer réduit à l'hydrogène	290	320	80	120	4,5	160
Fer pentacarbonyle	310	320	20	105	3	170
Ferro-dilicium (88 % Si)	-	860	400	425	5	350
Ferro-titane	400	370	80	140	4	700
Magnésium moulu	430	560	40	30	8,5	1 050
Magnésium-aluminium (Dow métal)	480	430	80	20	6,2	700
Manganèse	240	460	305	125	4	350
Plomb atomisé	270	710	-	-	-	-
Silicium	950	780	96	160	6,5	170
Thorium	280	270	5	75	5,5	400
Thorium (hydrure de)	20	260	3	80	6	850
Titane	510	330	25	45	5	430
Titane (hydrure de)	540	480	60	70	8,5	860
Uranium	100	020	45	60	5	360
Uranium (hydrure d')	20	020	5	60	5,3	650
Vanadium	490	500	60	220	4	70
Zinc	540	690	960	460	3,5	120
Zirconium	300	350	120	45	6,5	350
Zirconium (hydrure de)	270	350	60	85	6,5	680

# Inertage

## Concentration limite en oxygène

Poussières	Dioxyde de carbone en%	Azote en%
Aluminium	2	7
Magnésium	réaction	2
Zinc	9	9
Amidon	11	7
Cellulose	13	9
Charbon	15	11
Farine de bois	14	10
Polyéthylène	12	8
Soufre	12	8

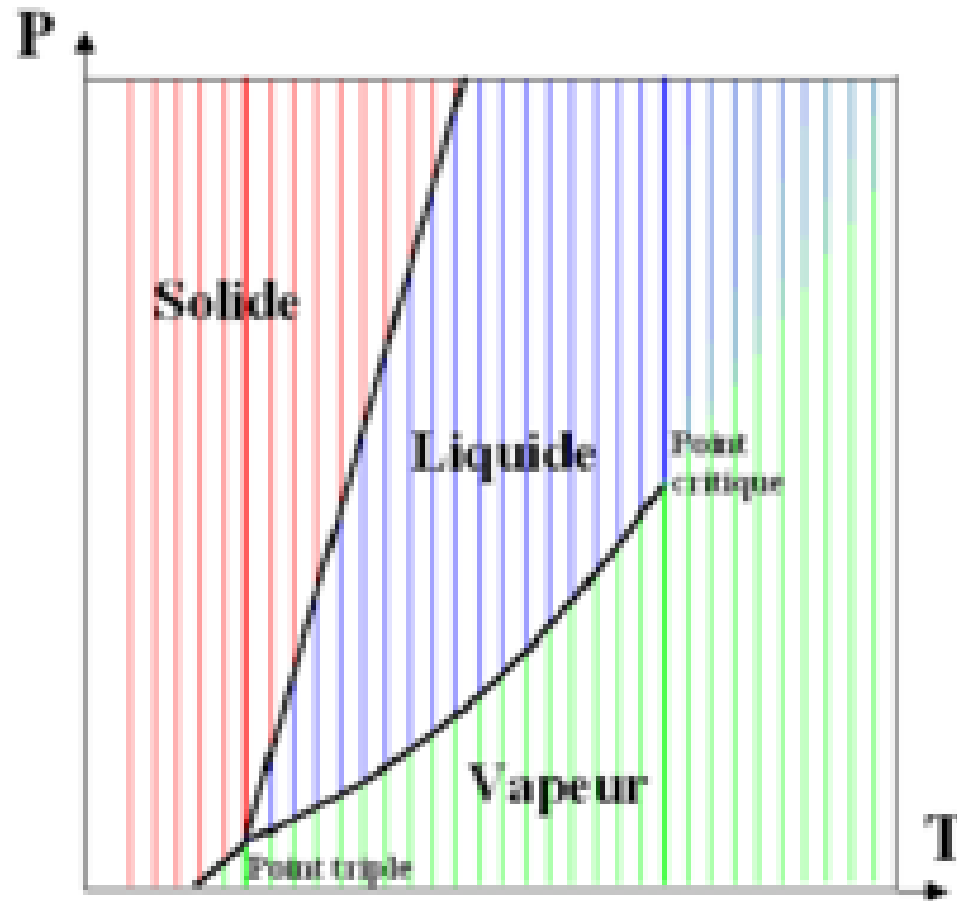
# Avant



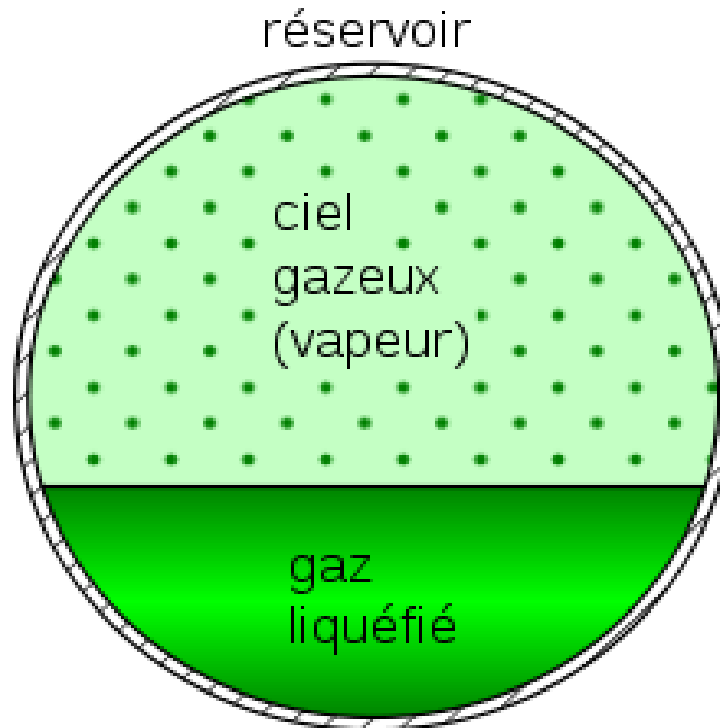
# Après



# Coexistence de vapeur, liquide et solide d'une substance pure



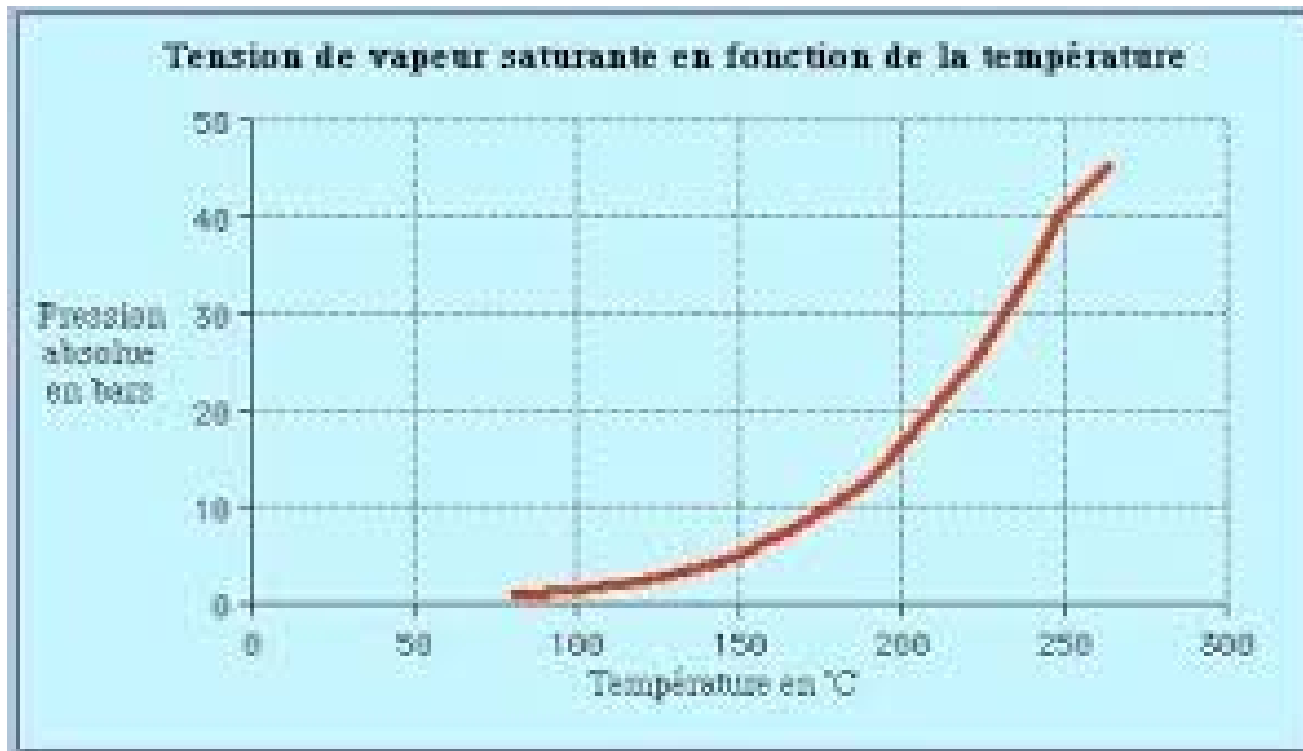
# Stockage d'un liquide sous pression





# Pression de vapeur

Un liquide et sa vapeur coexistent à une pression qui est fonction de la température



Pression de vapeur de l'eau

# Températures d'ébullition

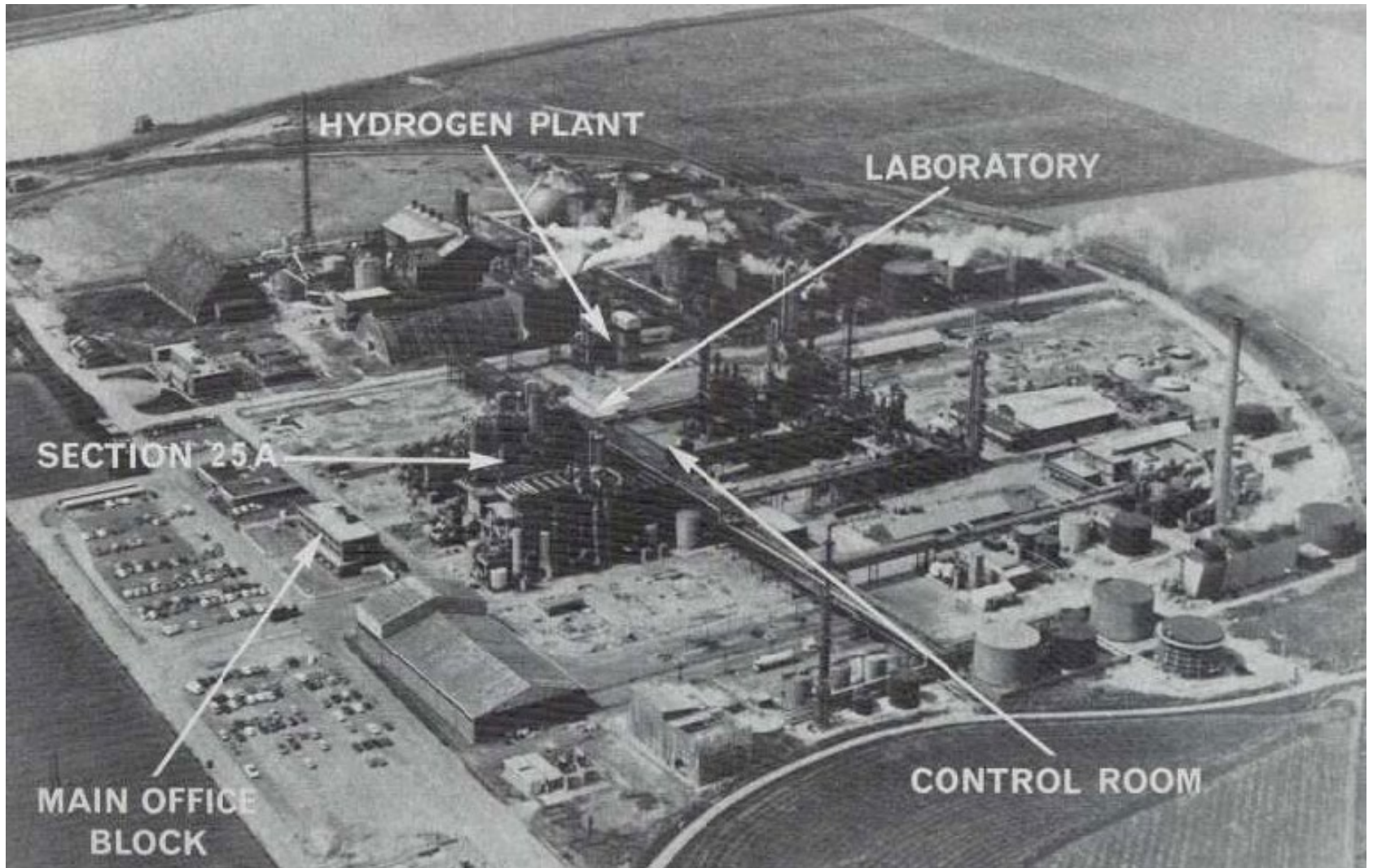
- Eau 100°C
- Butane -1°C
- Propane -42°C
- Méthane -162°C
- Hydrogène -253°C
- Azote -196°C
- Oxygène -183°C

# BLEVE

## Boiling liquid expanding vapor explosion

- Dépressurisation brutale d'un liquide stocké à une température supérieure à sa température d'ébullition donc sous pression
- Libération instantanée de l'énergie de refroidissement du liquide depuis la température de stockage jusqu'à sa température d'ébullition
- Cette énergie vaporise une partie du liquide
- Expansion de volume de la fraction vaporisée d'un facteur~1000
- Explosion mécanique
- Généralement suivie d'une déflagration si le liquide est inflammable

# Flixborough Royaume-Uni Le 1er juin 1974

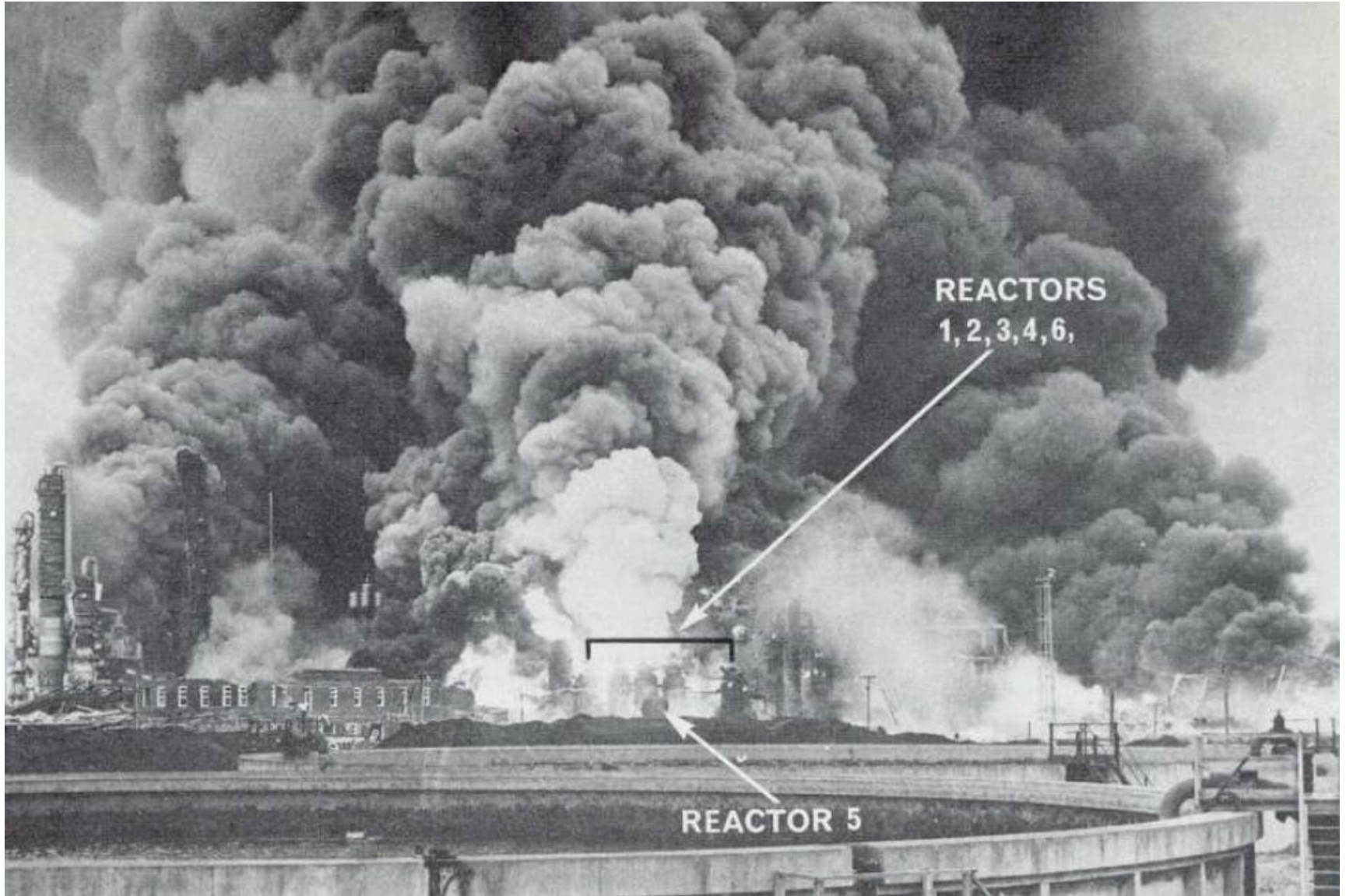


- Explosion catastrophique d'un nuage de cyclohexane

# Flixborough

- le 1er juin, à 16h53, une déflagration perçue jusqu'à 50 km rase presque totalement le site.
- de violents incendies suivront, avec des flammes atteignant 70 à 100 m de hauteur.
- L'augmentation instantanée de la pression à l'épicentre de l'explosion, évaluée à plus de 2 bar, détruit toutes les installations fixes d'extinction incendie compliquant ainsi l'intervention des secours ; l'extinction des principaux foyers ne sera obtenue que 2,5 jours plus tard.

# Flixborough Royaume-Uni Le 1er juin 1974

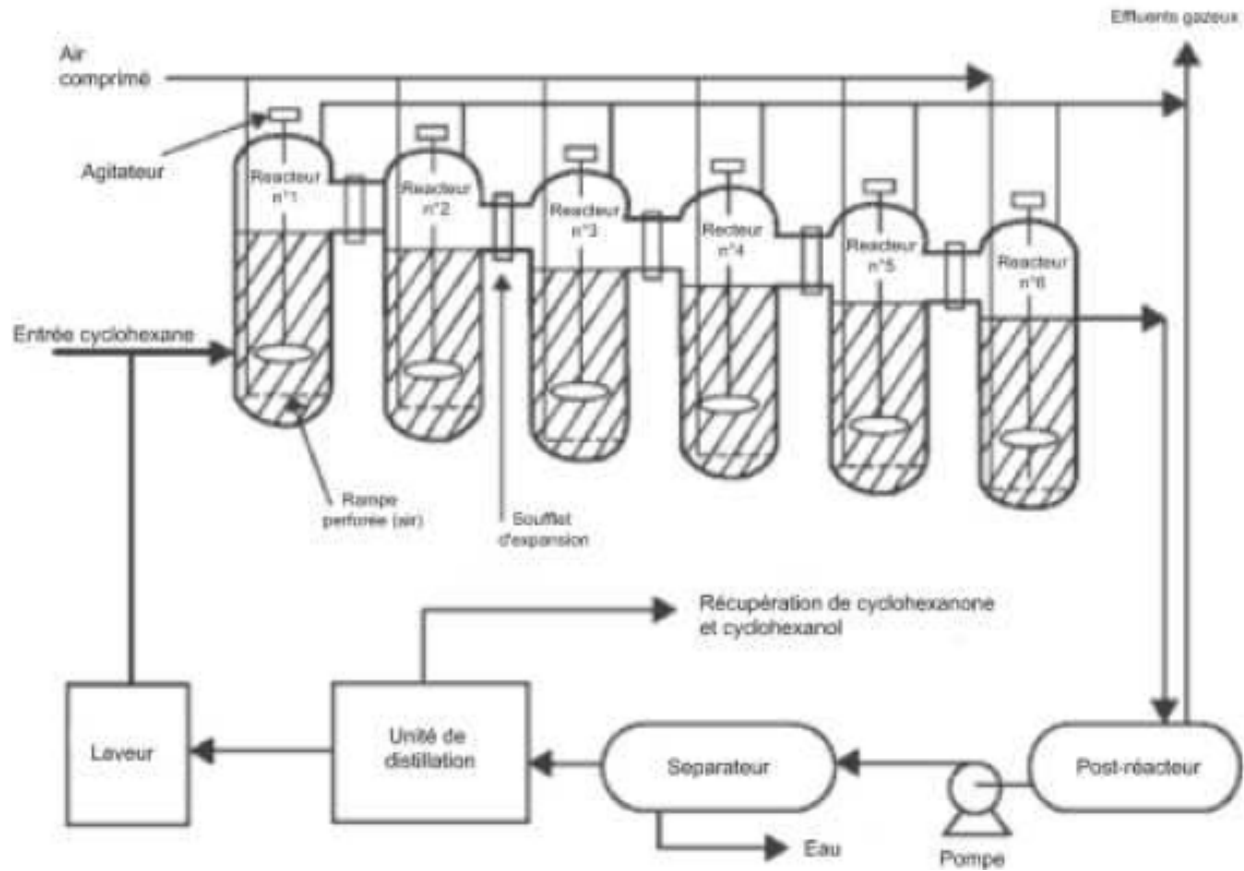


- Explosion catastrophique d'un nuage de cyclohexane

# Flixborough

- oxydation de cyclohexane dans une série de 6 réacteurs en cascade.
- Chaque réacteur, d'une capacité de 45 m<sup>3</sup>
- oxydation par de l'air comprimé
- réacteurs chargés de 25 m<sup>3</sup> de cyclohexane, à 155 °C sous 8,8 bar de pression ;
- elle permet d'obtenir du cyclohexanone et du cyclohexanol
- Un débit de 250 à 300 m<sup>3</sup>/h de liquide circule d'un réacteur à l'autre par des tuyauteries de 28" (711 mm) de diamètre équipées de soufflets de dilatation en acier
- En matière de sécurité, de l'azote est utilisé pour inerte les installations
- les soupapes protégeant l'unité contre les surpressions sont tarées à 11 bar.

# Flixborough





# Flixborough

- Fissures sur le réacteur 5
- Bypass du réacteur
- Redémarrage sous la pression commerciale
- Sans vérification des autres réacteurs, sans analyse des risques dus aux modifications

# Flixborough

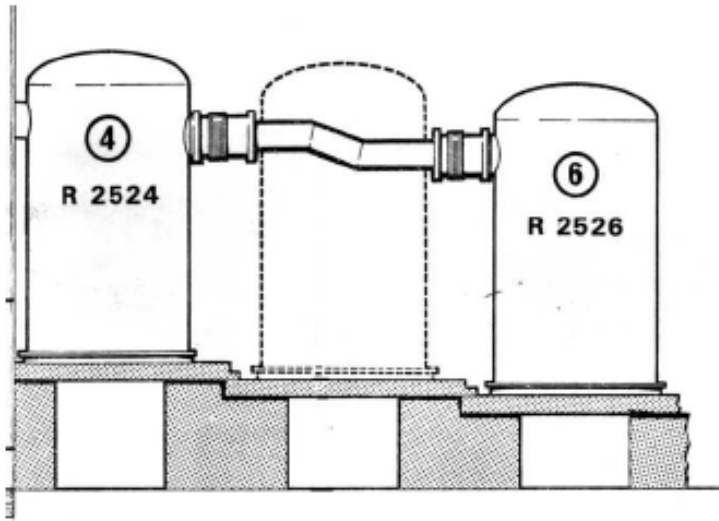
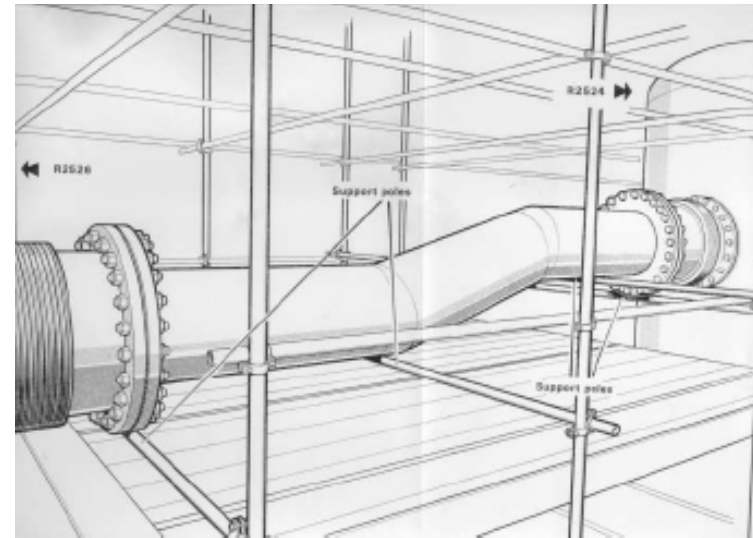


Schéma du by-pass entre les réacteurs 4 et 6



# Flixborough

- Parmi les 72 personnes présentes dans l'usine lors de l'explosion, 28 sont tuées, dont les 19 personnes se trouvant dans la salle de contrôle, 36 sont blessées.
- 1 820 habitations et 167 commerces des environs sont endommagés
- effets missiles très importants : une grosse pièce d'équipement sera retrouvée à 6 km de l'usine et des débris de plus petite taille sont retrouvés jusqu'à Anlaby, situé à 32 km

# Ce qui s'est mal passé

- Importante pression économique et commerciale
- structure et emplacement des salles de contrôle
- Important potentiel de danger présent sur le site, notamment quantités de matières dangereuses stockées ou mises en œuvre
- Modification de l'installation sans analyse de risque
- Mauvaise gestion du retour d'expérience

# Les risques des procédés chimiques

Albert Germain  
Université de Liège

Octobre 2022

[Albert.germain@ulg.ac.be](mailto:Albert.germain@ulg.ac.be)

- **Rappel de définitions**
- **Les dangers**
- **Les dangers des produits et des procédés chimiques**
-

# DEFINITIONS

## DANGER = PHENOMENE DANGEREUX

Cause capable de provoquer une lésion ou une atteinte à la santé.  
(Atteinte aux biens?)

## SITUATION DANGEREUSE

Toute situation dans laquelle une personne est exposée à un ou plusieurs phénomènes dangereux.

## RISQUE

Combinaison de la probabilité d'occurrence d'un accident et de la gravité d'une lésion ou d'une atteinte à la santé pouvant survenir dans une situation dangereuse.

## PREVENTION

Ensemble de méthodes, de techniques et de mesures prises en vue de réduire la probabilité d'occurrence d'un accident

## PROTECTION

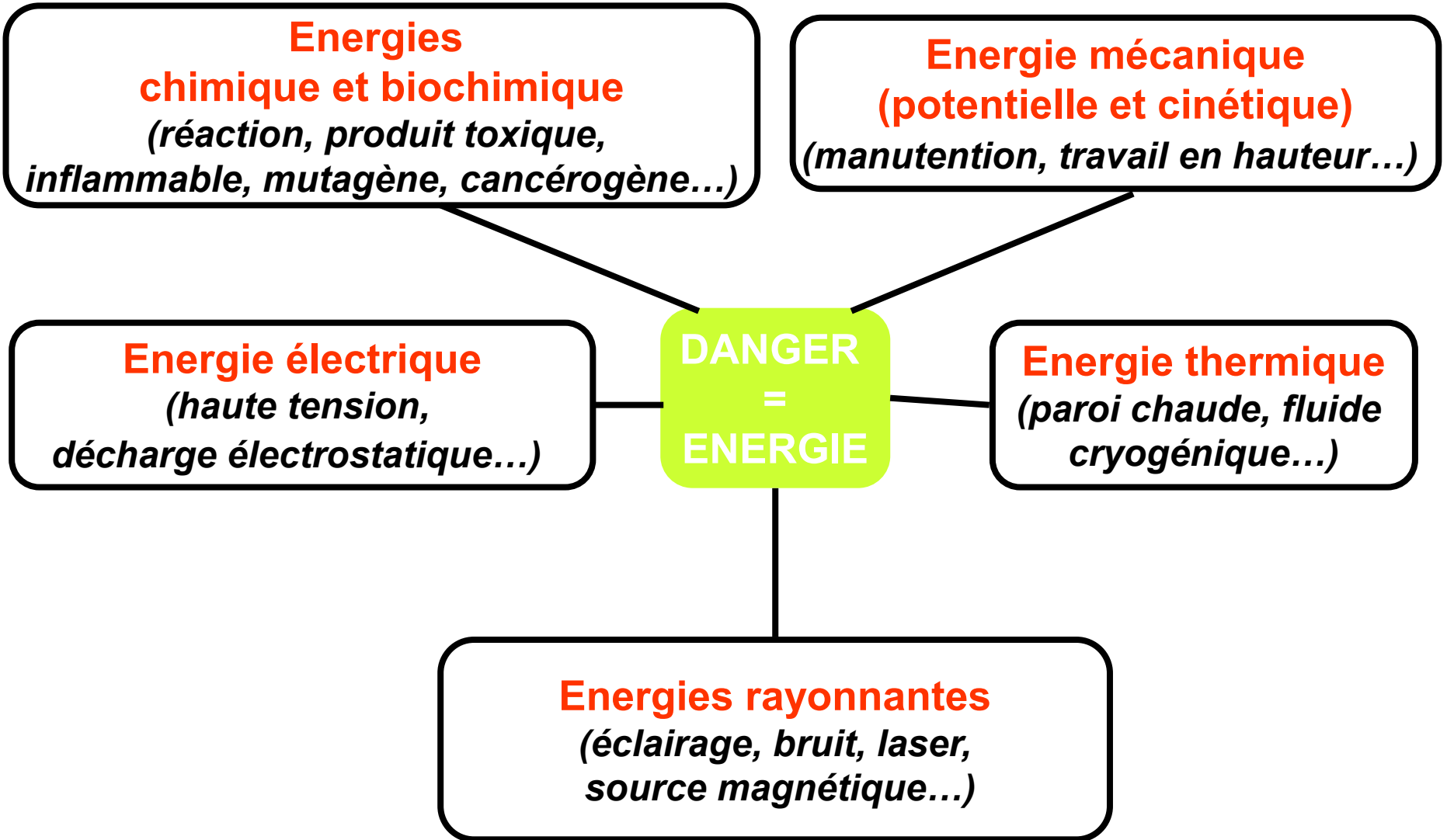
Ensemble de méthodes, de techniques et de mesures prises en vue de réduire la gravité des dommages provoqués par un accident

# Définitions: Risque

- probabilité qu'un effet spécifique se produise dans une période donnée ou dans des circonstances déterminées
- possibilité de survenance d'un dommage résultant d'une exposition aux effets d'un phénomène dangereux.
- Exemple : la lessive de soude ne présente un risque de brûlure très grave (dommage) que si la peau (élément vulnérable) est en contact (exposition) avec le produit (substance dangereuse).



# LES DANGERS



# LES DANGERS

## **Sources de danger d'origine chimique :**

- systèmes sources de réactions chimiques
- systèmes sources d'explosions en phase gazeuse ou en milieu condensé
- systèmes sources de toxicité et d'agressivité
- systèmes sources de pollution et d'odeurs
- systèmes sources de manque d'oxygène

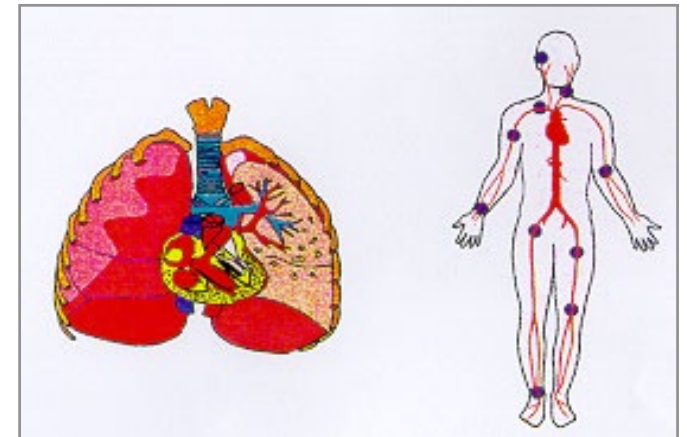
## **Sources de danger d'origine biochimique :**

- systèmes sources de danger liés aux microorganismes (virus, bactéries)
- systèmes sources de danger liés aux modifications génétiques animales et végétales












...

# LES DANGERS DES PRODUITS CHIMIQUES

- Physiques
  - **Explosion**
  - **Incendie**
- Toxicité
  - *Effets aigus à court-terme*  
**(Intoxication, malaises, brûlures)**
  - *Effets chroniques à long terme*  
**(Amiante, Benzène, Nicotine, Alcool)**



## Pictogrammes de danger du règlement CLP - Classes et catégories de danger associées

SGH01	SGH02	SGH03	SGH04	SGH05	SGH06	SGH07	SGH08	SGH09
								
<ul style="list-style-type: none"> <li>Explosibles instables</li> <li>Explosibles, divisions 1.1, 1.2, 1.3, 1.4</li> <li>Substances et mélanges autoréactifs, type A</li> <li>Peroxydes organiques, type A</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz inflammables, catégorie 1</li> <li>Aérosols inflammables, catégories 1, 2</li> <li>Liquides inflammables, catégories 1, 2, 3</li> <li>Matières solides inflammables, catégories 1, 2</li> <li>Substances et mélanges autoréactifs, types C, D, E, F</li> <li>Liquides pyrophoriques, catégorie 1</li> <li>Matières solides pyrophoriques, catégorie 1</li> <li>Substances et mélanges auto-échauffants, catégories 1, 2</li> <li>Substances et mélanges qui, au contact de l'eau, dégagent des gaz inflammables, catégories 1, 2, 3</li> <li>Peroxydes organiques, types C, D, E, F</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz comburants, catégorie 1</li> <li>Liquides comburants, catégories 1, 2, 3</li> <li>Matières solides comburantes, catégories 1, 2, 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Gaz sous pression :               <ul style="list-style-type: none"> <li>- gaz comprimés</li> <li>- gaz liquéfiés</li> <li>- gaz liquéfiés réfrigérés</li> <li>- gaz dissous</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Substances ou mélanges corrosifs pour les métaux, catégorie 1</li> <li>Corrosion/irritation cutanée, catégories 1A, 1B, 1C</li> <li>Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toxicité aiguë, catégories 1, 2, 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toxicité aiguë, catégorie 4</li> <li>Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2</li> <li>Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2</li> <li>Sensibilisation cutanée, catégorie 1</li> <li>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sensibilisation respiratoire, catégorie 1</li> <li>Mutagénicité sur les cellules germinales, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>Cancérogénicité, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>Toxicité pour la reproduction, catégories 1A, 1B, 2</li> <li>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégories 1, 2</li> <li>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégories 1, 2</li> <li>Danger par aspiration, catégorie 1</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1</li> <li>Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégories 1, 2</li> </ul>
 					<p style="text-align: center;"><b>Pas de pictogramme de danger pour :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Explosibles, divisions 1.5, 1.6</li> <li>Gaz inflammables, catégorie 2</li> <li>Substances et mélanges autoréactifs, type G</li> <li>Peroxydes organiques, type G</li> <li>Toxicité pour la reproduction, catégorie supplémentaire : effets sur ou via l'allaitement</li> <li>Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégories 3, 4</li> </ul>			
<ul style="list-style-type: none"> <li>Substances et mélanges autoréactifs, type B</li> <li>Peroxydes organiques, type B</li> </ul>								

# Omniprésence des risques chimiques

- Liés aux activités professionnelles
  - Industrie de la transformation chimique
    - Synthèse chimique, pharmaceutique
    - Traitement de surface des métaux
    - Traitement des fibres naturelles ou synthétiques
  - Utilisation de produits chimiques comme auxiliaire
    - Utilisation de solvants
- Liés aux activités domestiques

# SPECIFICITES DES RISQUES CHIMIQUES

- Nombreux produits – nombreux procédés, nombreuses réactions. Près de 100 000 substances chimiques sont disponibles dans le commerce, et deux mille nouvelles substances y sont introduites chaque année.
- Large gamme de propriétés physico-chimiques y compris les caractéristiques toxicologiques
- Industrie innovante: identification difficile des risques des produits nouveaux
  - Quels sont les risques associés aux nanomatériaux, dont les propriétés physico-chimiques sont fondamentalement différentes des matériaux massifs?
- Importance de la compréhension des phénomènes, pour extrapoler du connu vers ce qui est nouveau
  - Déflagration, détonation, emballement thermique à distinguer
  - Déflagration des nuages de poussières organiques et métalliques à distinguer pour les nanopoudres



# SPECIFICITES DES RISQUES CHIMIQUES

- Large gamme des paramètres de mise en œuvre (température, pression, concentration), souvent dans des conditions où leur réactivité (agressivité, dangerosité) est grande.
- Souvent haute densité énergétique: l'équivalent TNT d'un hydrocarbure en mélange avec l'air est égal à 10.
- Installations de production ou de transformation souvent de grande taille ( course au gigantisme).
  - Grand inventaire de produits dangereux dans les stockages(Bhopal, AZF)
  - Grand inventaire de produit dans des conditions dangereuses dans les appareillages des procédés

# **SPECIFICITES DES RISQUES CHIMIQUES**

- Obsolescence rapide des procédés voire des produits. Retour d'expérience difficile. Nécessité de l'organiser: « les entreprises industrielles n'ont pas de mémoire »
- Généralement bonnes performances en sécurité du secteur chimique.



# SPECIFICITES DES RISQUES CHIMIQUES

- Mauvaise perception par le public et faible niveau d'acceptation. Par exemple, le syndrome Hindenburg pour l'hydrogène.
- Importance de la communication, **avant**, pendant et après l'accident



# Un exemple: l'accident de Bhopal dû à une fuite d'isocyanate de méthyle

- $\text{CH}_3\text{CNO}$
- Point d'ébullition  $39,5^\circ\text{C}$
- Peut polymériser
- Peut réagir avec l'eau

# Stockages dangereux: Bhopal

## Methyl Isocyanate (MIC)

Clear, colourless, b.p. 39°C, odour threshold 2.1 ppm

### Effects of 0.4 ppm

- Coughing
- Chest pain
- Breathing pain (dyspnea)
- Asthma
- Eye irritation
- Nose, throat, skin damage

### Effects of 21 ppm

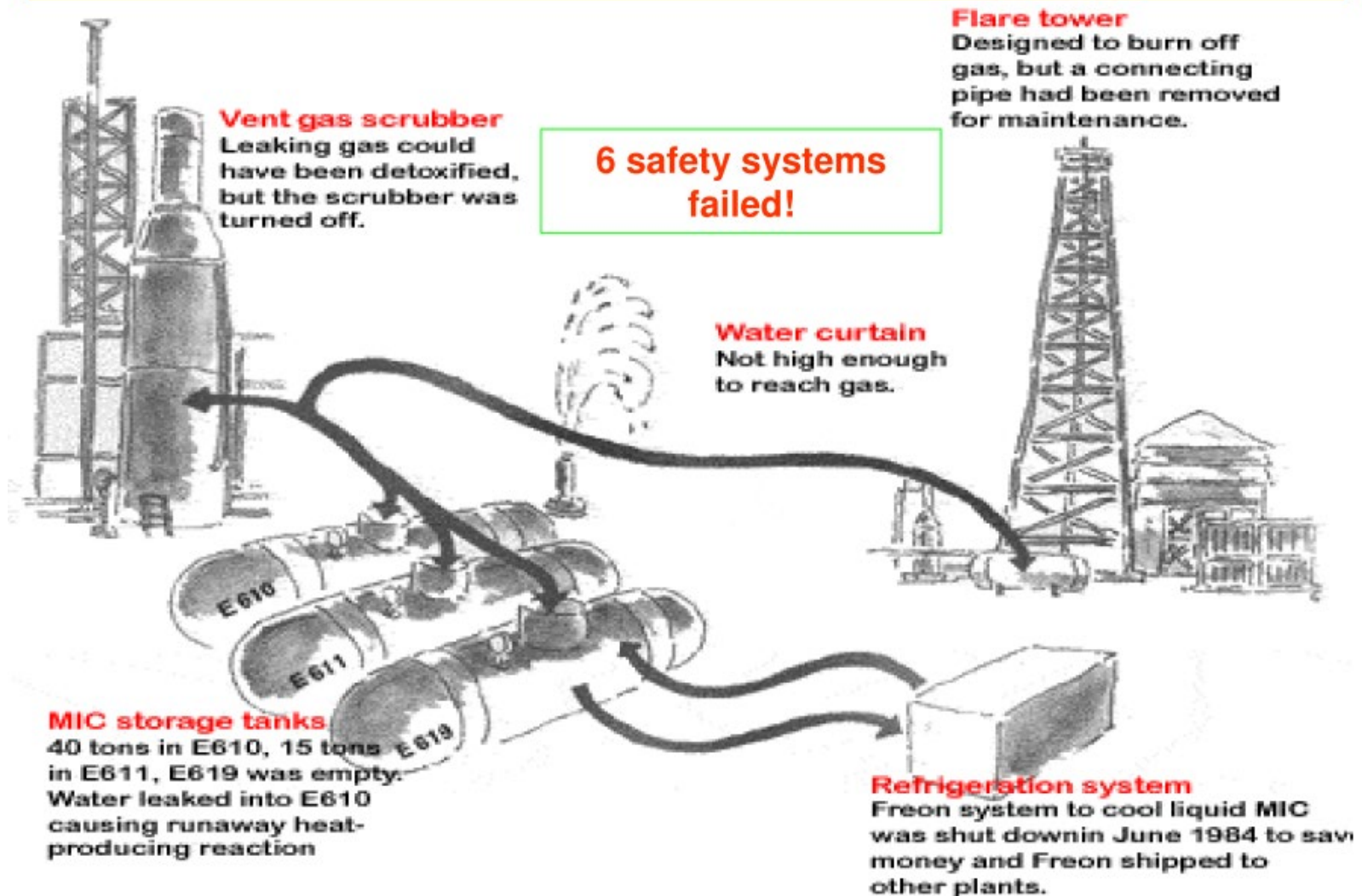
- Lung oedema
- Emphysema (damage of lung tissue)
- hemorrhaging
- bronchial pneumonia
- death

If you smell it, there is too much!

40,000 kg were released in Bhopal on 3<sup>rd</sup> December 1984.

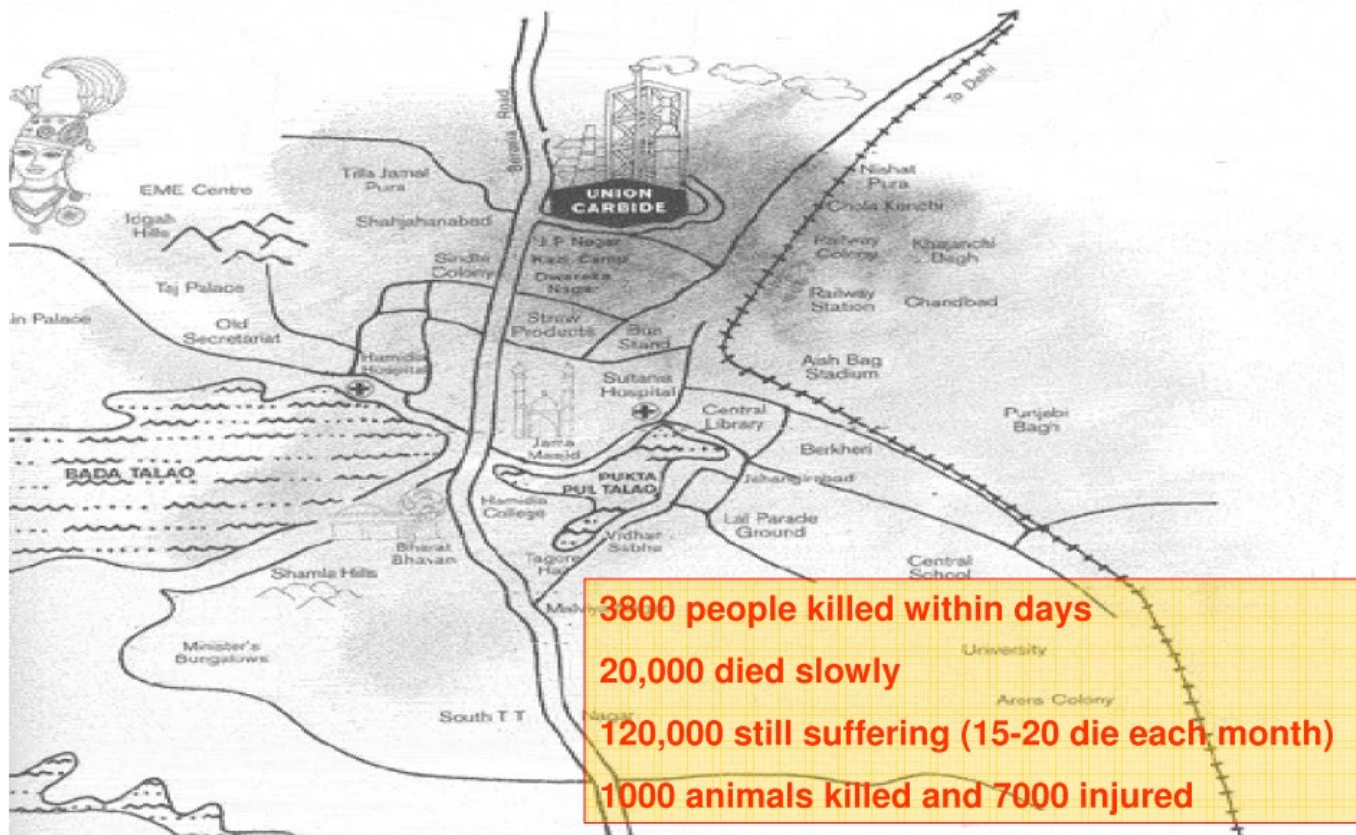
# Bhopal

## The Disaster (3<sup>rd</sup> Dec 1984)



# Bhopal

## The Disaster



# Produit mis en œuvre dans des conditions dangereuses: Flixborough

- Oxydation de cyclohexane dans une série de 6 réacteurs en cascade.
- Chaque réacteur, d'une capacité de 45 m<sup>3</sup>
- Oxydation par de l'air comprimé
- réacteurs chargés de 25 m<sup>3</sup> de cyclohexane, à 155 °C sous 8,8 bar de pression ;
- Le procédé permet d'obtenir du cyclohexanone et du cyclohexanol
- Un débit de 250 à 300 m<sup>3</sup>/h de liquide circule d'un réacteur à l'autre par des tuyauteries de 28" (711 mm) de diamètre équipées de soufflets de dilatation en acier
- Cyclohexane à une température supérieure à sa température d'ébullition: un BLEVE est possible

# Flixborough

- Parmi les 72 personnes présentes dans l'usine lors de l'explosion, 28 sont tuées, dont les 19 personnes se trouvant dans la salle de contrôle, 36 sont blessées.
- 1 820 habitations et 167 commerces des environs sont endommagés
- effets missiles très importants : une grosse pièce d'équipement sera retrouvée à 6 km de l'usine et des débris de plus petite taille sont retrouvés jusqu'à Anlaby, situé à 32 km

# Flixborough



De plus stockage, (non autorisé) de:

- 1500 m<sup>3</sup> de cyclohexane
- 300 m<sup>3</sup> de naphta
- 50 m<sup>3</sup> de toluène
- 120 m<sup>3</sup> de benzèneo
- 2000 m<sup>3</sup> d'essence





# Flixborough Retour d'expérience

- Importante pression économique et commerciale
- structure et emplacement des salles de contrôle
- Important potentiel de danger présent sur le site, notamment quantités de matières dangereuses stockées ou mises en œuvre
- Modification de l'installation sans analyse de risque
- Mauvaise gestion du retour d'expérience

# GESTION DES RISQUES CHIMIQUES

- Étape préalable: l'identification des risques: on ne peut pas gérer ce dont on ignore l'existence!

# METHODES D'IDENTIFICATION ET D'ANALYSE DES RISQUES DES PROCEDES

- Cycle de vie d'un procédé: **toutes les étapes sont importantes**
  - 1. Concept initial: plus sûr – moins d'impact sur l'environnement
  - 2. Ingénierie de base
  - 3. Ingénierie de détail
  - 4. Construction
  - 5. Réception
  - 6. Fonctionnement – Retour d'expérience
  - 7. Démolition

# GESTION DES RISQUES CHIMIQUES

- Effets :
  - Mécaniques
  - Thermiques
  - Toxiques
  - Écotoxiques
- Probabilité : liée au niveau d'exposition
  - environnement physique, matériel et humain
  - caractéristiques des tâches et opérations
  - appareillage
  - opérateurs et leur encadrement

# GESTION DES RISQUES CHIMIQUES

- Pour réduire le risque
  - Diminuer la probabilité d'occurrence
    - Prévention
  - Réduire le danger
    - Réduction des conséquences
    - Prévention + gestion de l'accident
  - Protéger la cible

Prévention– Protection- Mitigation des conséquences

# Gestion hiérarchique des risques

1. Techniques d'ingénierie
  1. Conception
  2. Substitution
  3. ...
2. Mesures administratives
  1. Formation
  2. Procédures
  3. ...
3. Équipements de protection individuels
  1. Lunettes
  2. Protection respiratoire
  3. ...

# GESTION DES RISQUES CHIMIQUES

- Il faut agir avant, pendant et après l'accident et toujours considéré que l'accident est possible
  - Avant
    - Prise en compte de la sécurité dans la gestion
    - Conception et choix des appareillages
    - Etablissement des modes opératoires , des procédures...
    - Formation
    - Plan de secours
  - Pendant
    - Protection de la cible. Utilisation des moyens d'intervention
    - Exécution du plan de secours
  - Après
    - Formation, retour d'expérience
    - Améliorations

# Conflit Sécurité-Environnement

- Réduire les risques pour l'environnement peut accroître les risques à l'intérieur de l'entreprise.
  - Recours à l'oxygène pour réduire les émissions de fumées
  - Confinement des émissions toxiques
- Protéger les personnes dans l'entreprise peut augmenter les risques environnementaux
  - Ventilation et émission de produits toxiques
  - Utilisation d'évents ( disques de rupture, soupapes) sans captation des produits toxiques (Seveso)