



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Analyse des risques et prévention des accidents majeurs (DRA-007)

Rapport intermédiaire d'opérations

Prise en compte des rideaux d'eau
pulvérisée fixes dans les démarches
d'analyse des risques

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE
ET DE L'ENVIRONNEMENT

S. BOUCHET

*Direction Scientifique
Direction des Risques Accidentels*

Décembre 2000

Analyse des risques et prévention des accidents majeurs (DRA-007)

Rapport intermédiaire d'opérations

Prise en compte des rideaux d'eau pulvérisée fixes dans les démarches d'analyse des risques

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE
ET DE L'ENVIRONNEMENT

Décembre 2000

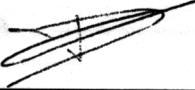
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Sébastien BOUCHET	Didier GASTON	Bruno FAUCHER
Qualité	Ingénieur Direction des Risques Accidentels	Directeur Adjoint Direction des Risques Accidentels	Directeur à la Direction des Risques Accidentels
Visa			

TABLE DES MATIERES

1.	<i>Introduction</i>	4
2.	<i>description des rideaux d'eau</i>	6
2.1	Rideau d'eau fixe	6
2.2	Rideau d'eau mobile	6
3.	<i>principes de fonctionnement</i>	8
3.1	absorption	8
3.1.1	L'ammoniac anhydre	9
3.1.2	L'acide fluorhydrique anhydre.....	9
3.1.3	L'acide chlorhydrique anhydre.....	10
3.1.4	Le chlore	10
3.2	Autres phénomènes	11
3.2.1	dilution (action mécanique).....	11
3.2.2	transfert thermique	11
3.3	Conclusion	11
4.	<i>historique des travaux</i>	12
4.1	1986 : modèle d'absorption (PRUGH) [6]	12
4.2	1987 : Tests de Goldfish(Goldfish test series)	12
4.3	1990 : modèle d'absorption (FTHENAKIS et ZAKKAY) [8]	12
4.4	1990 : Tests pour Dow Chemical (THOMERSON, BILLINGS) [42]	12
4.5	1991 : code HFSPRAY (FTHENAKIS) [25]	13
4.6	1991 : code REAL1 (LOPEZ) [1,3]	13
4.7	1993 : HGSPRAY (FTHENAKIS) [27]	13
4.8	1993 : amélioration de REAL1 (SAINT GEORGES) [33]	13
4.9	1996 : code MARRS (GRIOLET) [2]	14
4.10	1999 : code CASIMIRE	14
4.11	Conclusion	15
5.	<i>accidentologie</i>	16
5.1	Base ARIA	16
5.2	Base MARS	16
5.3	Exploitation des données	16
6.	<i>Efficacité des rideaux d'eau</i>	17
6.1	Définition de l'efficacité d'un rideau d'eau	17
6.2	Facteurs à prendre en considération	17
6.2.1	Propriétés chimiques du polluant	17
6.2.2	Choix du scénario.....	17
6.2.3	Distance fuite - rideau d'eau	18
6.2.4	Rideau d'eau ascendant / descendant.....	18

6.2.5	Dimensions du rideau d'eau.....	18
6.2.6	Taille des gouttelettes.....	18
6.2.7	Débit.....	19
6.2.8	Météorologie.....	19
6.2.9	Autres facteurs	19
6.3	Limites des codes	20
6.4	Incertitudes lors de la mise en action	20
6.5	Conclusion.....	21
6.6	Perspectives.....	21
7.	<i>SURETE DE FONCTIONNEMENT des rideaux d'eau</i>	22
7.1	Définitions	22
7.2	Schéma fonctionnel	23
7.3	Construction de l'arbre des défaillances	26
7.4	Exploitation de l'arbre des défaillances	31
7.5	Etude des barrières	31
7.5.1	"le réseau d'alimentation est indisponible".....	32
7.5.2	"l'arrosage n'est pas enclenché".....	34
7.6	Evaluation des barrières.....	37
7.6.1	Pannes sur les matériels électriques, électroniques et électrotechniques.....	38
7.6.2	Défaut de maintenance.....	39
7.7	conclusion.....	41
8.	<i>temps de mise en service effective.....</i>	42
9.	<i>Etude parametrique</i>	43
9.1	Choix des scénarios	43
9.1.1	Scénarios théoriques de référence	43
9.1.2	Scénarios avec rideau d'eau.....	43
9.2	Modalités de calcul.....	43
9.2.1	Débits à la brèche.....	43
9.2.2	Dispersion atmosphérique.....	43
9.2.3	Toxicité accidentelle	44
9.2.3.1	Critères de toxicité accidentelle.....	44
9.2.3.2	Cas de l'ammoniac.....	45
9.3	Modélisation des rideaux d'eau pulvérisée fixes : approche retenue	46
9.4	Résultats	46
9.5	Visualisation graphique des résultats.....	49
9.6	Remarques de l'ineris.....	50
9.7	Conclusion.....	50
10.	<i>CONCLUSION</i>	51
11.	<i>références</i>	53
12.	<i>Liste des annexes.....</i>	58

1. INTRODUCTION

Ce rapport s'intègre dans une problématique globale dont l'intitulé exact du sujet est :

Étude des dispositifs de sécurité en vue de leur prise en compte dans les démarches de maîtrise des risques : application au cas des dispositifs d'abattage des gaz et vapeurs toxiques.

Cette recherche, portant sur **les rideaux d'eau pulvérisée**, est une demande du Service de l'Environnement Industriel, du Bureau des Risques Technologiques, des Installations Classées et des Pollutions, du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

Aujourd'hui, nombreuses sont les industries (en particulier chimiques et pétrochimiques) qui génèrent ou utilisent comme matières premières des substances toxiques pour l'homme et l'environnement.

Les scénarios C (Perte instantanée de confinement d'une capacité de gaz toxique) et D (rupture instantanée de la plus grosse canalisation en phase liquide ou de la canalisation entraînant le plus fort débit massique) du guide de la Maîtrise de l'Urbanisation autour des sites industriels à haut risque [46] constituent deux des risques majeurs pour de telles industries. Leur occurrence est non négligeable malgré toutes les mesures de prévention qui peuvent être mises en application. Dans l'éventualité d'un rejet de fluides dangereux, le rideau d'eau est utilisé empiriquement depuis environ trente ans pour absorber et / ou disperser les nuages de gaz toxiques. Il apparaît que dans les études, les zones de danger peuvent être réduites sensiblement par la prise en compte de ces dispositifs.

La finalité de cette étude est de permettre à l'INERIS de mieux connaître les limites d'utilisation des rideaux d'eau comme dispositifs de sécurité vis à vis des rejets accidentels de **gaz et vapeurs toxiques**.

La présente étude s'organise autour de deux parties principales.

La première, qui traite les rideaux d'eau s'articule de la façon suivante :

Les chapitres 3 et 4 décrivent les rideaux d'eau et explicitent leurs modes de fonctionnement, basés sur une approche "Génie des procédés".

Les chapitres 5 à 7 sont principalement une étude bibliographique et une synthèse des différents résultats universitaires et industriels de recherche sur l'absorption des gaz toxiques par des rideaux d'eau. Le but de ces chapitres est de regrouper et de discuter les résultats quantitatifs obtenus sur l'efficacité des rideaux d'eau, tant par les expériences que par les codes de calculs.

Le chapitre 8 s'attache à évaluer la sûreté de fonctionnement des rideaux d'eau. Les références utilisées pour cette évaluation sont les normes internationales CEI 61069 (appréciation des propriétés d'un système en vue de son évaluation) [40], CEI 61508 (sécurité fonctionnelle des systèmes électriques / électroniques / électroniques programmables relatifs à la sécurité) [41] et la Méthode Organisée Systémique d'Analyse des Risques (MOSAR) [43]. La méthode d'analyse des dysfonctionnements utilisée est basée sur un arbre des défaillances.

Les chapitres 9 et 10 traitent une étude de cas. Cette étude permet de montrer à la fois l'importance de la bouffée initiale lors d'un rejet de gaz toxique et l'influence du temps de mise en service effective du rideau d'eau.

2. DESCRIPTION DES RIDEAUX D'EAU

Un rideau d'eau est un système de protection utilisant le principe d'un écran d'eau.

Il peut être fixe ou mobile avec une pulvérisation soit ascendante, soit descendante.

2.1 RIDEAU D'EAU FIXE

Un rideau d'eau fixe est constitué, en bout de chaîne, par une tuyère sur laquelle sont fixées des buses à intervalle régulier. L'ensemble des pulvérisations forme l'écran d'eau, constitué d'une multitude de gouttelettes. Dans la plupart des cas, la géométrie obtenue pour chaque pulvérisation est conique (cône plein ou creux) avec un angle d'ouverture de 30 à 120° suivant les propriétés des buses.

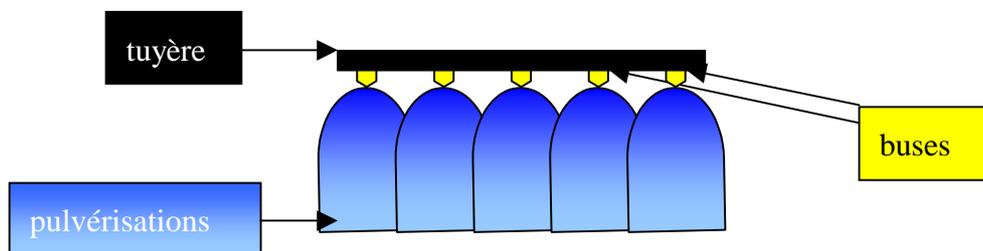


Figure 1 : Rideau d'eau pulvérisée fixe vue de face

2.2 RIDEAU D'EAU MOBILE

Un rideau d'eau mobile est constitué par un ensemble lance – déflecteur qui transforme le jet bâton en jet "queue de paon" (180 ou 360°). Dans ce cas, l'écran d'eau est un film très fin, différent du rideau d'eau obtenu par pulvérisation (buse). Cette différence suggère que les rideaux d'eau mobiles ne peuvent pas être traités avec la même approche, développée tout au long de ce rapport, que les rideaux d'eau pulvérisés, même si leurs principes de fonctionnement sur les gaz toxiques sont identiques.

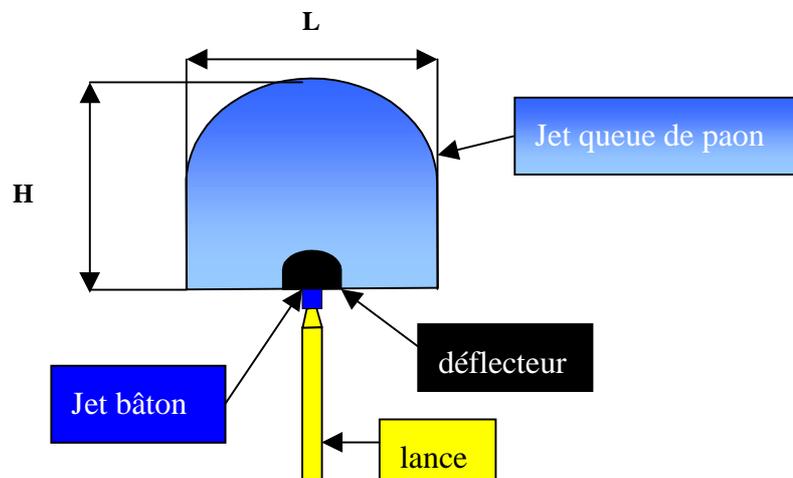


Figure 2 : Rideau d'eau mobile vue de face

A titre d'exemple, des caractéristiques hydrauliques, pour les rideaux d'eau "queue de paon", sont résumés dans le tableau suivant :

Pression (bar)	Diamètre nominal 40 mm			Diamètre nominal 65 mm		
	Débits (L/min)	Hauteur (m)	Largeur (m)	Débits (L/min)	Hauteur (m)	Largeur (m)
4	318	4	20	925	5.2	28
5	363	4.8	24	1025	5.8	30
6	400	5.3	26	1146	6.2	32
8	460	6.4	29	1320	7.3	35
10	516	6.8	31	1470	7.8	37

Tableau 1 : Caractéristiques hydrauliques pour un rideau queue de paon

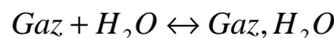
3. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT

Une approche "Génie des procédés" indique qu'un rideau d'eau est un réacteur à l'air libre. Ses modes d'action sur les vapeurs ou gaz dangereux reposent sur des processus fondamentaux de transfert :

- soit d'énergie :
 - échange de quantité de mouvement entre la phase liquide, la phase gazeuse du polluant et l'air environnant, qui produit une dilution artificielle du nuage. L'action du rideau est mécanique,
 - échange de chaleur : un nuage cryogénique mis au contact avec des gouttes d'eau à la température ambiante va se réchauffer par transfert convectif. Cet effet peut conduire à une inversion de densité du mélange gazeux,
- soit de matière : lorsque le polluant présente une certaine affinité avec l'eau ou un produit additivé à l'eau pulvérisée, une fraction du polluant passe de la phase gazeuse dans la phase liquide. Ce transfert est gouverné par la solubilité du gaz dans l'eau, ou la cinétique chimique de réaction du polluant avec l'eau ou le réactif. L'action du rideau est physico-chimique.

3.1 ABSORPTION

Les gaz qui présentent une très forte affinité pour l'eau, à la différence d'électrolytes qui sont totalement dissociés dans l'eau, conduisent à une réaction équilibrée :



Le transfert de matière est donc contrôlé par le gradient de concentration existant entre l'interface (solubilité) et au sein du liquide. Lorsque la goutte se rapproche de la saturation, le flux de polluant absorbé décroît et tend vers zéro. Il est donc important d'utiliser de l'eau en quantité suffisante pour ne pas être limité par ce phénomène.

La dissolution des composés moléculaires dans l'eau est rendue possible grâce aux interactions électrostatiques faibles dipôle-dipôle (van der Waals) ou aux interactions plus fortes type liaisons hydrogène entre le soluté et le solvant.

La solubilité d'un gaz peut être exprimée par la constante de Henry :

$$H = \frac{P_{Gaz}}{C_{Gaz, H_2O}^*}$$

avec :

H : Constante de Henry (Pa.m³/mol),

P_{Gaz} : Pression partielle du gaz (Pa),

$C_{\text{Gaz,H}_2\text{O}}^*$: Solubilité du gaz dans l'eau (mol/m³).

La relation de Henry montre l'importance des pressions partielles en polluant élevées à l'abond du rideau d'eau. En effet, le gradient de concentration entre la phase liquide et la phase gazeuse est le principal moteur de l'absorption. Par conséquent, le rideau d'eau doit être positionné près de la fuite. De plus, pour les fuites importantes, le flux de polluant absorbé étant proportionnel à la pression partielle, la quantité de gaz absorbée sera plus élevée que pour des faibles rejets.

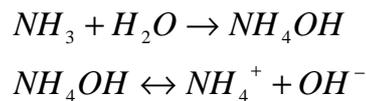
Dans ce contexte, l'efficacité du rideau d'eau croît :

- avec la finesse des gouttelettes car le temps d'interaction gaz/eau et les surfaces de contact sont accrus. De plus, des gouttelettes fines provoquent de faible capacité d'entraînement ce qui minimise la dilution du nuage, facteur favorable à l'absorption,
- avec l'augmentation du rapport des débits massiques eau/gaz.

Les rideaux d'eau sont utilisés sur les fuites de gaz toxiques tels que les acides halogénés (HF, HCl, HBr), les amines, l'ammoniac et le chlore.

3.1.1 L'ammoniac anhydre

L'ammoniac est très soluble dans l'eau. Lors de son contact avec l'eau, l'ammoniac subit une réaction rapide d'ionisation :



Le tableau suivant indique la solubilité de l'ammoniac en fonction de la température (WHO, 1986).

Température (°C)	Solubilité (g/L)
0	895
20	529
40	316
60	168

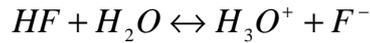
Tableau 2 : Solubilité de l'ammoniac dans l'eau en fonction de la température

Par ailleurs, la réaction de dissolution de l'ammoniac dans l'eau est fortement exothermique, soit 2000 kJ par kilogramme d'ammoniac dissous dans l'eau et le tableau montre que la solubilité de l'ammoniac diminue avec l'augmentation de température. La chaleur de dissolution de 529 g d'ammoniac dans un litre d'eau à 20 °C provoque l'évaporation de 32 % de la masse d'eau initiale. Ainsi, la chaleur de dissolution de l'ammoniac dans l'eau est un facteur limitant l'absorption de façon très significative.

3.1.2 L'acide fluorhydrique anhydre

HF est très soluble dans l'eau.

Lors de son contact avec l'eau, HF, acide faible, est peu ionisé.



De par cette faible ionisation, la réaction chimique n'est pas prépondérante dans le phénomène d'absorption. Ce phénomène s'explique par la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les molécules d'acide fluorhydrique.

3.1.3 L'acide chlorhydrique anhydre

HCl est très soluble dans l'eau.

Température (°C)	Solubilité (g/L)
0	823
20	670
40	633
60	561

Tableau 3 : Solubilité de l'acide chlorhydrique anhydre dans l'eau en fonction de la température

Lors de son contact avec l'eau, HCl, acide fort, est fortement ionisé, favorisant ainsi son absorption. La chaleur de dissolution est faible, sans influence sur la réaction.

3.1.4 Le chlore

La solubilité du chlore en fonction de la température est indiquée dans le tableau suivant :

Température (°C)	Solubilité (g/L)
0	14.6
20	7.16
40	4.51
60	3.24

Solubilité du chlore dans l'eau en fonction de la température

Le chlore est très peu soluble dans l'eau. Par conséquent, l'effet recherché sera la dilution du nuage et non l'absorption, trop faible pour avoir un effet significatif.

3.2 AUTRES PHENOMENES

3.2.1 dilution (action mécanique)

L'énergie cinétique des gouttes est convertie en force de traînée, provoquant l'aspiration du gaz dans leurs sillages. L'entraînement d'air et de polluant produit une dilution artificielle du nuage. Au niveau macroscopique, l'action mécanique du rideau d'eau consiste à injecter un débit d'air frais non pollué à l'intérieur du nuage de gaz dangereux incident. L'efficacité de la dilution est directement liée au débit et la pression d'eau pulvérisée, à la taille et la vitesse des gouttelettes.

D'après les observations mentionnées dans la bibliographie, la dilution provoque un abaissement des concentrations dans le champ proche du rideau d'eau mais se révèle avec des effets limités dans le champ lointain. ([6], [8])

On peut penser que dans certains cas, la dilution pourrait même aggraver les conséquences s'il est tenu compte du risque mesuré en surface et non pas en distance.

3.2.2 transfert thermique

Le transfert de chaleur dans un milieu biphasique liquide (pulvérisation) gaz (polluant) est un mode de transfert d'énergie. Il se produit s'il existe un gradient de température entre les deux phases (eau et gaz toxique). Les différents modes de transfert thermique sont la conduction, la convection et le rayonnement. Ces trois modes de transfert ne sont pas indépendants mais combinés entre eux.

Le transfert thermique entre les gouttelettes d'eau et le gaz peut réchauffer le nuage, permettant une inversion de densité du nuage (qui devient plus léger que l'air) favorisant ainsi la dispersion verticale.

3.3 CONCLUSION

Un rideau d'eau est beaucoup plus efficace en absorption, permettant un abattement de plusieurs dizaines de pour cents. Il faut noter que peu de documents traitent de l'étude de la dilution et que peu de résultats expérimentaux sont fournis ; les seuls résultats disponibles sont les calculs effectués à l'aide des codes, validés en galerie aéraulique, qui donnent un facteur de dilution de 2 à 10 (suivant la conception des rideaux) pour de fortes quantités de mouvement donc des gouttelettes de gros diamètres animées de vitesses élevées.

Les effets de l'absorption des rideaux d'eau sont significatifs dans les champs proche et lointain du rideau, contrairement aux effets de dilution qui n'apparaissent que dans le champ proche (et sont plus importants, toutes choses étant égales par ailleurs, aux effets de l'absorption). Un des facteurs importants, dans le cadre d'une dispersion atmosphérique, est la quantité de gaz mise en suspension dans l'atmosphère. L'absorption d'une partie du nuage permet d'obtenir une diminution notable des concentrations à plusieurs centaines de mètres de la fuite.

Un nuage froid (gaz liquéfié sous pression) mis au contact avec des gouttelettes d'eau à la température ambiante va se réchauffer par transfert convectif. Cet effet peut conduire à une inversion de densité du mélange gazeux, permettant une meilleure dispersion naturelle. Néanmoins, si l'action du rideau d'eau sur le réchauffement du nuage est efficace pour une faible vitesse de vent (0.25m/s), ce n'est plus le cas pour une vitesse plus forte de l'ordre de 1 m/s.

4. HISTORIQUE DES TRAVAUX

Depuis le début des années 80, des recherches sont menées sur les rideaux d'eau fixes afin de prévoir et calculer leur efficacité. La liste suivante présente (sans être exhaustive) les principaux travaux et résultats obtenus.

4.1 1986 : MODELE D'ABSORPTION (PRUGH) [6]

Il est basé sur les taux d'écoulement du produit chimique, de l'air et de l'eau en supposant un équilibre physique à pression et température constantes. Utilisé pour estimer l'efficacité globale d'un rideau d'eau spécifique, ce modèle ne considère pas des paramètres importants tels que la taille des gouttes et le transfert de masse gaz-liquide.

4.2 1987 : TESTS DE GOLDFISH(GOLDFISH TEST SERIES)

Il s'agit de tests vraie grandeur à l'air libre sur l'absorption de l'acide fluorhydrique par des rideaux d'eau (BLEWITT) [6]. Le rideau d'eau descendant utilisé était situé à 35 mètres de la source, à une hauteur de 3,658 m. La tuyère était équipée de 25 buses espacées de 1,524 m. Le rapport des débits massiques eau / HF valait 21/1 (les valeurs des débits ne sont pas données explicitement) pour un diamètre de gouttelettes de 250 μm . L'efficacité est établie à partir d'échantillons gazeux pris à 300 m ainsi que des échantillons liquides récoltés. Dans les conditions expérimentales des essais, l'efficacité varie de 36 à 49 %. Cette efficacité est attribuée à l'absorption seulement car les effets de dilution à la source produisent une réduction de concentration uniquement dans le champs proche. Ces essais seront exploités par Fthenakis.

4.3 1990 : MODELE D'ABSORPTION (FTHENAKIS ET ZAKKAY) [8]

La phase liquide est modélisée par une approche lagrangienne tandis que la phase gazeuse est modélisée par une approche eulérienne. Ce modèle est bidimensionnel et repose sur les équations de Navier Stokes, de conservation des espèces, de conservation de l'énergie et de continuité.

4.4 1990 : TESTS POUR DOW CHEMICAL (THOMERSON, BILLINGS) [42]

Il s'agit d'essais en vraie grandeur de dispersion de nuage de chlore par des rideaux d'eau pour Dow Chemical. Les débits de polluant rejetés sont au maximum de 1.2 kg/s. La vitesse du vent est en moyenne de 7.3 m/s. Deux rideaux fixes, un descendant et l'autre ascendant, sont utilisés soit indépendamment, soit simultanément. Chaque rideau mesure 12 m et est formé par 26 buses dont l'angle de pulvérisation est de 90°. Le débit d'eau pulvérisée est de 20.5 l/s par rideau et la pression n'est pas indiquée. Les rideaux ascendant ou descendant sont de conception identique. Le rapport débit d'eau sur débit de chlore est de 23 dans le cas où un seul rideau fonctionne et de 46 dans le cas où les deux rideaux sont utilisés simultanément. Les rideaux d'eau dans ce cas se sont montrés peu actifs.

4.5 1991 : CODE HFSPRAY (FTHENAKIS) [25].

HFSPRAY est un code de calcul basé sur le modèle décrit précédemment applicable à l'acide fluorhydrique. Ce modèle est validé par des essais en laboratoire et en maquette aéraulique. Il prend en compte la taille et la vitesse initiale des gouttes, la géométrie, la hauteur, les directions et sens des pulvérisations. Les résultats théoriques obtenus en utilisant HFSPRAY varient de 30 à 90 % suivant les différents facteurs pris en compte. Par exemple, pour un rideau d'eau descendant d'une hauteur de 3 mètres placé à 2 mètres de la source (la taille des gouttes, la vitesse du vent et des gouttes, l'angle de la pulvérisation conique ne sont pas renseignés), aux rapport massiques eau/gaz de 10/1 et 58/1 correspondent respectivement des efficacités de 38 % et 90 %.

4.6 1991 : CODE REAL1 (LOPEZ) [1,3].

REAL est l'acronyme de REacteur à l'Air Libre. C'est un modèle numérique unidimensionnel (suivant la verticale) qui a pour objet la simulation des interactions gaz-liquide au sein d'une pulvérisation d'empreinte conique. L'écoulement du liquide pulvérisé est traité suivant une approche lagrangienne qui consiste à suivre les évolutions individuelles des gouttes dans le milieu gazeux continu (approche eulérienne). Le volume conique constitue un réacteur à l'air libre auquel sont appliqués les bilans globaux de conservation de matière et de quantité de mouvement. REAL1 permet de traiter différents systèmes d'absorption gaz-liquide. Il prend en compte la taille et la vitesse initiale des gouttes, la géométrie, la hauteur, les directions et sens des pulvérisations. Ce code a été validé expérimentalement (essais en galerie à vent)

4.7 1993 : HGSPRAY (FTHENAKIS) [27].

HGSPRAY (amélioration de HFSPRAY) modélise les interactions se produisant entre un nuage de gaz lourd (Heavy Gas), l'air ambiant et la pulvérisation de l'eau. Ce code, bidimensionnel, prédit les champs de vitesse, température et de concentration du nuage de gaz. Sans préciser tous les paramètres, HGSPRAY appliqué à une fuite d'ammoniac prévoit une efficacité de 75% pour un ratio massique eau/gaz de 40/1. Ce résultat a été commenté par les auteurs. Ils affirment que le code surestime l'efficacité du rideau d'eau appliqué à l'ammoniac.

4.8 1993 : AMELIORATION DE REAL1 (SAINT GEORGES) [33].

La version initiale de REAL1 est complétée par la modélisation du transfert thermique entre les phases gaz et liquide.

4.9 1996 : CODE MARRS (GRIOLET) [2].

MARRS est l'acronyme de Modélisation de l'Absorption et du Réchauffement par un Rideau de Spray. C'est une évolution de REAL1. Ce modèle estime la capacité de dilution, d'absorption et le réchauffement des gaz ayant un comportement de gaz lourd entraînés par la pulvérisation. Il tient compte, lorsque le gaz est hydrophile, de l'effet de réchauffement des gouttelettes lié à la chaleur de réaction de dissolution. Il a été validé expérimentalement par des essais en galerie aéraulique sur du CO₂, du SF₆ et du Fréon, gaz qui simulent le comportement de gaz toxiques . L'efficacité théorique calculée avec MARRS d'un rideau d'eau appliqué à une fuite d'acide chlorhydrique anhydre (1m³/s) à l'air libre est de 40%, avec un rideau descendant (hauteur 1.5 m) et un débit d'eau 0.25l/seconde/buse sous une pression de 10 bars. Pour une fuite d'ammoniac de quelques kilogrammes par seconde (les paramètres ne sont pas fournis), semi confinée (une face ouverte qui comporte deux rideaux d'eau), MARRS donnent une efficacité de 60 à 75% pour un double rideau. D'après F.GRIOLET, de l'Institut des Technologies Chimiques de Lyon, les effets thermiques étant très importants, l'estimation de l'efficacité est surévaluée.

4.10 1999 : CODE CASIMIRE.

CASIMIRE est la compilation du code MARRS avec le code ASTRRE (Atténuation de Source Thermique Radiative par Rideau d'Eau).

Les codes MARRS et CASIMIRE sont issus d'un partenariat européen débuté dans les années 90 regroupant :

- Elf Atochem,
- Gaz de France,
- Rhône-Poulenc,
- TOTAL,
- le Centre d'Etudes Thermiques de Lyon de l'Institut National des Sciences Appliquées,
- le Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés,
- l'Institut von Karman,
- l'Université d'Aveiro, Portugal,
- l'Université Napoli, Italie,
- l'Université Praha, République Tchèque.

A la date de rédaction de ce rapport, le projet de programme européen (HAMILCAR) déposé dans but de valider, par des essais en grandeur réelle à l'air libre, le code CASIMIRE n'a pas été accepté.

Il faut noter également la parution en août 2000 du rapport du TNO réalisé pour l'European Process Safety Centre, dont les références sont :

" The use of fluid sprays to mitigate gas dispersion ", confidential to members of EPSC, Report prepared by TNO for the EPSC, August 2000.

La diffusion de ce rapport en dehors des membres de l'EPSC n'est pas encore prévue à la date de rédaction de ce rapport.

4.11 CONCLUSION

Il apparaît que les rideaux appliqués sur des fuites d'acide fluorhydrique permettent un abattement notable d'après les tests en vraie grandeur à l'air libre. Par contre, dans les conditions des essais conduits par Dow Chemical (essais en vraie grandeur) les rideaux d'eau se sont révélés très peu efficaces pour le contrôle de nuage de chlore.

5. ACCIDENTOLOGIE

Les deux bases interrogées sont les bases ARIA du Bureau d'Analyse des Risques et des Pollutions Industrielles ainsi que la base MARS (Major Accident Reporting System) du Major Accident Hazard Bureau de la Communauté Européenne.

5.1 BASE ARIA

L'intitulé exact de la requête adressée au B.A.R.P.I. est "Accidents ayant nécessité la mise en œuvre de dispositif d'abattage de gaz". 72 événements répertoriés correspondent à cette requête et leurs dates d'occurrence se situent entre 1973 et 1999.

Sur ces 72 accidents, 8 concernent les colonnes d'abattage et 8 autres mettent en cause des gaz inflammables. Par conséquent, 56 accidents répertoriés dans la base ARIA ont nécessité la mise en œuvre de rideaux d'eau pour le contrôle d'émission de gaz ou vapeurs toxiques. Chaque accident est résumé dans un mini rapport, reporté en annexe A.

5.2 BASE MARS

La base MARS est gérée par le Centre Commun de Recherche de la Commission Européenne située à Ispra (Italie).

MARS est consultable via Internet à l'adresse : <http://mahbsrv.jrc.it/mars/Default.html>.

Après avoir sélectionné les critères "Release", "Toxic", "Emergency Measures Taken" et éliminé les accidents ne mettant pas en œuvre de rideaux d'eau, 23 accidents correspondent aux critères. Chaque accident est décrit par un petit rapport reprenant l'ensemble des critères de sélection, en annexe B.

5.3 EXPLOITATION DES DONNEES

Les 23 rapports concernant les 23 accidents répertoriés dans la base MARS et 51 rapports résumant 51 accidents sur les 56 accidents répertoriés dans la base ARIA mentionnent l'utilisation de rideaux d'eau mobiles. Par conséquent, en tenant compte des 5 accidents répertoriés à la fois dans les bases ARIA et MARS, sur les accidents mettant en cause une fuite de gaz toxique, 93 % des rideaux d'eau utilisés étaient mobiles et mis en place par les sapeurs pompiers du site industriel ou par les secours publics. Les sapeurs pompiers français utilisent des rideaux d'eau mobiles "queue de paon". Néanmoins, peu de données sont disponibles sur l'efficacité de ces rideaux d'eau.

6. EFFICACITE DES RIDEAUX D'EAU

En France, le code CASIMIRE est utilisé par certains industriels pour prévoir et évaluer l'efficacité d'un dispositif de rideau d'eau aussi bien pour le contrôle des rejets accidentels de gaz toxiques que pour l'atténuation des radiations thermiques. La conception est réalisée à partir des éléments qui permettent l'obtention d'une efficacité maximale selon les paramètres présentés ci après.

Actuellement, CASIMIRE et HGSPRAY sont les deux seuls codes élaborés permettant aux industriels de prévoir le comportement d'un nuage de gaz ou de vapeurs lors de son interaction avec une pulvérisation produite par un rideau d'eau pulvérisée.

6.1 DEFINITION DE L'EFFICACITE D'UN RIDEAU D'EAU

L'efficacité est la capacité à atténuer la concentration d'un nuage de gaz toxique entre l'amont et l'aval du rideau d'eau, en jouant sur les phénomènes présentés au chapitre 4.

6.2 FACTEURS A PRENDRE EN CONSIDERATION

L'efficacité d'un rideau d'eau est directement dépendante de nombreux paramètres, dont les principaux sont décrits dans les paragraphes suivants.

6.2.1 Propriétés chimiques du polluant

Un rideau d'eau n'a pas la même efficacité suivant que le polluant gazeux soit hydrophile ou hydrophobe. Dans le premier cas, l'action principale du rideau est physico-chimique (absorption), contrairement au second où l'action est uniquement mécanique (dilution). Dans les deux cas, le réchauffement du nuage de polluant ne s'applique qu'aux nuages présentant une différence de température significative avec la température ambiante.

L'ajout d'un additif dans l'eau est envisagé pour permettre l'absorption des polluants gazeux peu ou pas absorbés dans de l'eau pure. Aucun résultat significatif n'est disponible dans les différentes études.

6.2.2 Choix du scénario

Un rideau d'eau est calculé pour un scénario d'accident et un seul. Une fois le scénario modélisé, le rideau d'eau est conçu pour une efficacité maximale sur ce scénario.

Pour illustrer, prenons l'exemple d'un rideau d'eau mis en place pour le scénario "fuite sur la canalisation de sortie d'une sphère de stockage d'ammoniac sous pression". Etant donné l'énergie cinétique importante du jet d'ammoniac, le rideau se situera à une distance telle que le jet ne puisse pas le transpercer. Si ce rideau est également utilisé pour une fuite sur une petite conduite, du fait de son éloignement, le rideau d'eau peut être contourné par le nuage d'ammoniac et se révéler d'aucune efficacité.

Le choix du scénario pour la conception du rideau d'eau est crucial et conditionne les paramètres présentés ci-après.

6.2.3 Distance fuite - rideau d'eau

Un rideau est d'autant plus efficace que ce soit pour les effets de dilution ou d'absorption s'il est placé le plus près possible de la source de polluant, de façon à agir sur un nuage concentré en polluant, pour les rejets gazeux.

Il faut néanmoins tenir compte de l'énergie de certains jets de polluants pouvant transpercer le rideau jusqu'à plusieurs dizaines de mètres, d'où l'importance du choix du scénario.

Dans le cas de rejet diphasique, les résultats de l'interaction des aérosols du polluant et des gouttelettes d'eau du rideau ne sont pas connus à la date de rédaction de ce rapport.

6.2.4 Rideau d'eau ascendant / descendant

Un rideau dispersant (dilution) est plus efficace en mode ascendant. La tuyère est placée au niveau du sol. Ainsi, un nuage rampant sur le sol est entraîné par les pulvérisations pour être rejeté en hauteur (équivalente à celle du rideau) dans de l'air ambiant non pollué. Cependant, l'efficacité de cet entraînement est limitée à la zone proche de l'enveloppe formée par les gouttes. Par conséquent, un choix judicieux est nécessaire pour l'espacement et l'angle de pulvérisation des buses afin de réduire au maximum tout risque de contournement du nuage. En plus un muret de quelques dizaines de centimètres est préconisé pour éviter ce phénomène. Le nuage passant entre deux buses est donc bloqué puis aspiré.

L'espacement des buses est donc un point important car il ne doit pas être trop grand pour éviter le risque de by-pass.

De la même façon, un grand angle de pulvérisation réduit la zone libre entre deux pulvérisations, mais réduit aussi la portée des gouttes en hauteur.

Un rideau d'eau descendant est généralement moins performant en dispersion qu'un rideau ascendant à débit d'eau équivalent. Dans la plupart des cas, l'impossibilité de placer des murets de confinement constitue un sérieux handicap pour le mode ascendant car le risque de by-pass ne peut être limité qu'en rapprochant les buses. Pour augmenter l'efficacité en mode descendant, les tuyères conservent les mêmes angles de pulvérisation mais les débits par buses sont doublés.

Malgré ces remarques l'écart d'efficacité d'absorption entre un rideau ascendant et un rideau descendant n'est jamais notifiée explicitement.

L'impact de l'effet de dilution est sensible pour des dispersions par vent faible (2 à 3 m/s) qui constituent des conditions défavorables en cas de rejet accidentel.

Dans la plupart des cas, pour des facilités d'implantation, les rideaux d'eau fixes rencontrés dans les industries sont généralement descendants.

6.2.5 Dimensions du rideau d'eau

. La hauteur et la largeur du rideau d'eau sont établies en fonction des dimensions du nuage de polluant modélisées à partir du scénario retenu. Pour un scénario différent, le nuage créé possèdera des dimensions différentes qui pourront passer à l'extérieur du rideau, réduisant ainsi l'efficacité escomptée.

6.2.6 Taille des gouttelettes

C'est un facteur prépondérant aussi bien pour l'absorption que la dilution.

L'absorption croît avec la diminution de la taille des gouttelettes. Aussi plus les gouttelettes sont petites, plus elles offrent une surface d'échange importante et augmentent les temps de suspension dans l'air et de contact gaz-liquide. Il faut néanmoins que le débit soit important pour éviter une saturation trop rapide des gouttelettes.

Les tailles rencontrées varient entre 100 et 300 µm. En dessous de 200 µm, les gouttelettes forment un brouillard, on parle de brumisation. Plus les gouttelettes sont de petites tailles, plus le temps de contact gaz-eau est long mais plus les gouttelettes sont longues à sédimenter. Par vent fort, le cheminement difficilement maîtrisable du brouillard d'eau "pollué" par le gaz, peut toucher les populations et/ou l'environnement. L'idée est de conjuguer l'utilisation de deux rideaux, le premier formant un brouillard pour une absorption maximale du polluant et le deuxième, plus énergétique, utilisé pour abattre le brouillard.

Contrairement à l'absorption, la dilution d'un nuage de gaz au moyen d'un rideau d'eau augmente avec la taille des gouttes. Plus l'énergie cinétique de la goutte est importante (elle augmente avec la masse), plus la force de traînée résultante provoque un puissant entraînement.

6.2.7 Débit

La capacité d'absorption et de dilution d'un nuage par un rideau d'eau augmente lorsque le rapport des débits massiques eau/gaz augmente.

Les expérimentations (laboratoire, galerie à vent) ont montré qu'un rapport d'au moins 40 à 60 pour 1 est nécessaire pour être efficace. Par conséquent, les débits à mettre en œuvre sont souvent considérables, en particulier pour les scénarios de grosse fuite.

Prenons l'exemple d'une fuite d'ammoniac de 5 kg/s, pour un ratio de 60, le débit d'eau doit être de 1080 m³/h.

Les rideaux d'eau n'apparaissent, par conséquent, pas adaptés pour les scénarios de grosse fuite, car ils nécessitent rapidement de gros débits que les réseaux d'eau ne sont pas toujours capables de fournir.

6.2.8 Météorologie

Le vent est le paramètre météorologique le plus influent sur les rideaux d'eau. Pour des vitesses supérieures à 5m/s, la géométrie du rideau se déforme, le rideau s'incline dans la direction du vent, diminuant d'autant la surface de contact. De plus, des fenêtres (espace libre) au sein du rideau apparaissent laissant le passage libre au nuage de gaz.

De plus, le nuage peut être dévié et ainsi éviter le rideau d'eau.

6.2.9 Autres facteurs

Les autres facteurs qui influent sur l'efficacité sont :

- l'hygrométrie,
- les coefficients de transfert gaz-liquide
- la concentration du gaz au niveau du rideau d'eau,
- la topographie du site,
- les conditions atmosphériques,

- si le rejet est semi confiné ou non.
- le nombre de buses par tuyère,
- l'espacement entre les buses,
- la forme des pulvérisation (plate, conique pleine ou creuse...).

6.3 LIMITES DES CODES

- HGSPRAY et CASIMIRE ont été validés par des essais en galerie à vent et non pas par des tests grande échelle à l'air libre. Or le comportement d'un nuage de gaz dans une galerie à vent est modifié par rapport à celui qu'il aurait à l'air libre (notamment par le phénomène de canalisation du gaz dans la galerie).
- Ces deux codes (HGSPRAY et CASIMIRE) qui permettent de calculer l'efficacité des rideaux d'eau ne prennent pas en compte les interactions entre les pulvérisations. Ainsi, le rideau d'eau créé n'est pas homogène. En effet, les interactions entre gouttes de tailles et de vitesses différentes sont possibles. La collision entre deux gouttes peut conduire à la coalescence totale (deux gouttes s'associent de manière stable), une coalescence partielle (seule une fraction du liquide de la petite est transférée à la grosse), un rebond (les gouttes sont déformées et leur trajectoire est modifiée, mais un film gazeux reste présent empêchant le transfert de matière) ou à un éclatement pouvant provenir de la coalescence de deux gouttes qui forment alors une goutte instable qui se désagrège en plusieurs fragments.
- Ces codes ne modélisent pas le comportement des aérosols présents dans la phase gazeuse. Or, le rejet à l'atmosphère d'un gaz liquéfié sous pression produit des aérosols. Le comportement des aérosols du polluant avec les gouttelettes d'eau n'est pas connu et peut faire varier considérablement l'efficacité d'un rideau d'eau. Aussi, les hypothèses suivantes peuvent être suggérées : soit ils sont absorbés par la phase liquide (eau), soit ils sont réchauffés et s'évaporent, soit, compte tenu de leurs vitesses et de leurs masses, ils ont suffisamment d'énergie pour traverser le rideau.
- A partir de ces remarques, même si les codes (développés pour modéliser les rideaux d'eau pulvérisée) sont validés par des expérimentations en laboratoire ou en galerie à vent, il semble qu'ils surestiment l'efficacité du traitement des gaz et vapeurs toxiques par des rideaux. Seuls des essais en grandeur réelle à l'air libre permettront d'avoir une idée précise sur l'efficacité des rideaux d'eau et ce pour des scénarios clairement définis.
- Il n'existe pas de modèle simulant l'efficacité des rideaux d'eau mobiles "queue de paon", les plus utilisés lors d'accident.

6.4 INCERTITUDES LORS DE LA MISE EN ACTION

L'efficacité des rideaux d'eau peut être modifiée par des phénomènes non maîtrisables :

- comme les conditions atmosphériques.
- un rideau d'eau n'est dimensionné que pour un seul scénario.

6.5 CONCLUSION

Il semble que les rideaux d'eau sont utilisables sur des scénarios de petites fuites de gaz solubles dans l'eau. En revanche, leur utilisation est à proscrire, dans le cas de gaz non solubles dans l'eau ou lors des scénarios de fuite importante (même pour les gaz solubles dans l'eau).

6.6 PERSPECTIVES

L'Ecole des Mines d'Alès effectue actuellement des travaux pour modéliser, entre autre, l'interaction des nuages de chlore et d'ammoniac avec un rideau "queue de paon". Des essais en vraie grandeur sont réalisés sur le site de Champclauson, les débits mis en œuvre sont de l'ordre de quelques kilogrammes par minute.

Afin d'améliorer l'efficacité des rideaux d'eau pulvérisée fixes, selon le type de produit (hydrophile), une solution combinée pourrait être envisagée, alliant :

- le confinement du rejet, pour s'affranchir de l'influence du vent et de la direction du rejet,
- de l'eau pulvérisée, permettant une meilleure absorption.

A titre d'exemple, une étude pourrait être envisagée, dans le cas d'une petite fuite, avec des rideaux d'eau pulvérisée dans un local semi confiné, sur du gaz hydrophile, dans la configuration suivante :

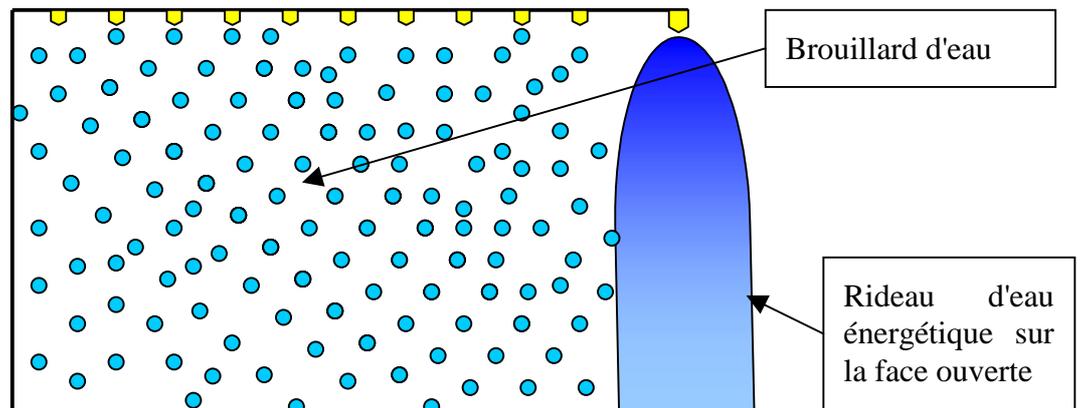


Figure 3 : Combinaison de rideaux d'eau dans un local semi confiné

Sur la face ouverte du local, un rideau d'eau énergétique (grosses gouttes, forte pression) est utilisé pour abattre le brouillard formé par un second rideau placé à l'intérieur du local (gouttes de très petite taille, faible vitesse, temps de séjour long) chargé en polluant.

Ainsi, la combinaison de deux rideaux d'eau pourrait être une solution pour des cas particuliers mais seuls des essais en grandeur réelle permettraient de conclure sur ce point.

Toutefois, ce type de configuration nécessite la mise en rétention des installations et la collecte des produits déversés.

Dans les cas où les rideaux d'eau s'avèrent efficaces, il reste à déterminer leur sûreté de fonctionnement.

7. SURETE DE FONCTIONNEMENT DES RIDEAUX D'EAU

7.1 DEFINITIONS

La norme internationale CEI 61069 [40], dans le cadre de l'appréciation des propriétés d'un système en vue de son évaluation en termes de sûreté de fonctionnement, énoncent les définitions suivantes :

Sûreté de fonctionnement : mesure dans laquelle on peut se fier au système pour qu'il exécute exclusivement et correctement une tâche dans des conditions données, à un instant donné ou pendant un intervalle de temps donné, en supposant que la fourniture des moyens nécessaires est assurée. La sûreté de fonctionnement comprend :

- **l'intégrité** : assurance fournie par un système que les tâches seront accomplies correctement à moins que le système ne prévienne que l'un quelconque de ses états pourrait conduire à une situation contraire,
- **la sûreté** : assurance fournie par un système de sa capacité à refuser toute entrée incorrecte ou tout accès non autorisé,
- **la fiabilité** : aptitude d'une entité à accomplir une fonction requise, dans des conditions données, pendant un intervalle de temps donné,
- **la maintenabilité** : dans des conditions données d'utilisation, aptitude d'une entité à être maintenue ou rétablie dans un état dans lequel elle peut accomplir une fonction requise, lorsque la maintenance est accomplie dans des conditions données, avec des procédures et des moyens prescrits,
- **la disponibilité** : aptitude d'une entité à être en état d'accomplir une fonction requise dans des conditions données à un instant donné, ou pendant un intervalle de temps donné, en supposant que les moyens nécessaires sont fournis,
- **la crédibilité** : mesure dans laquelle un système est capable de reconnaître et signaler son état et de résister à des entrées incorrectes ou des accès non autorisés.

Pour qu'un système soit sûr en ce qui concerne son fonctionnement, il est nécessaire qu'il soit prêt à accomplir ses fonctions. C'est une question de disponibilité du système qui dépend de la fréquence de défaillance du système (fiabilité) et du temps nécessaire à maintenir ou restaurer le système (maintenabilité). Dans la pratique, la disponibilité dépend des procédures suivies et des moyens disponibles pour maintenir le système.

Toutefois, quand le système est prêt à accomplir ses fonctions, cela ne signifie pas qu'ils accomplissent ces fonctions correctement. C'est une question de crédibilité qui dépend de la capacité du système à émettre une alarme s'il passe dans un état où il n'est plus capable d'accomplir correctement tout ou partie de ses fonctions (intégrité) et de la capacité du système à rejeter toute entrée incorrecte ou accès non autorisés (sûreté).

La figure suivante indique les relations entre la sûreté de fonctionnement et ses composantes.

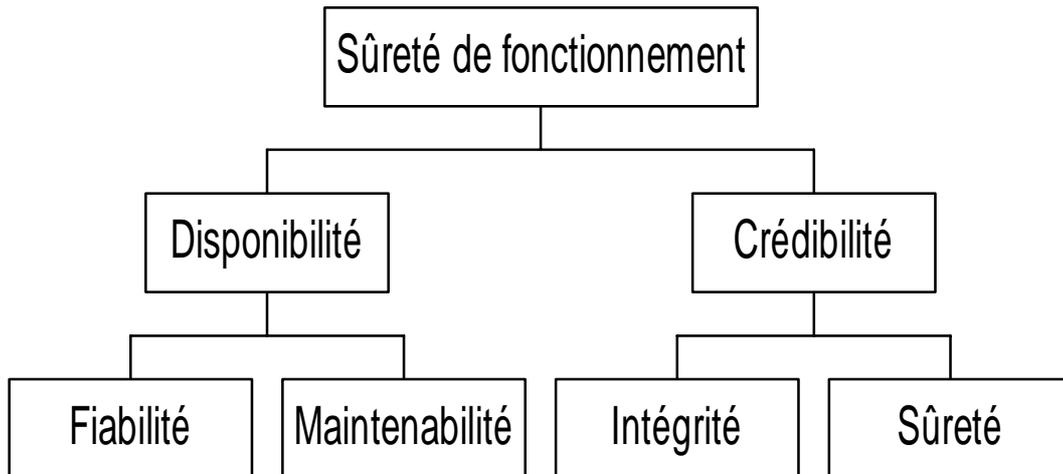


Figure 4 : Relation et hiérarchie en matière de sûreté de fonctionnement

Par conséquent, la sûreté de fonctionnement ne peut pas être évaluée directement, il est nécessaire d'évaluer individuellement chacune des propriétés composantes.

La sûreté de fonctionnement ne peut être décrite par un seul nombre. Certaines de ces composantes peuvent être exprimées sous forme de probabilités, d'autres composantes sont déterministes avec certains aspects qui peuvent être quantifiés, d'autres aspects ne peuvent qu'être décrits de manière qualitative.

7.2 SCHEMA FONCTIONNEL

Le schéma fonctionnel simple élaboré pour cette étude se décompose de la façon suivante :

- une chaîne de détection couplée au déclenchement automatique,
- un déclenchement manuel (bouton poussoir),
- un automate gérant la mise en action du rideau,
- une pompe,
- des vannes manuelles et motorisées,
- une réserve d'eau (ou réseau incendie),
- les canalisations et connexions hydrauliques,
- les connexions et liaisons électriques,
- une tuyère avec des buses.

Ces éléments permettent la réalisation d'un rideau d'eau pulvérisée classique sur un site industriel.

En cas de fuite, les capteurs détectent le gaz ou la vapeur. Le signal émis par ces derniers est traité et suivant le seuil de détection, l'automate gérant la mise en action du rideau actionne le démarrage de la pompe et l'ouverture des vannes motorisées. L'eau est acheminé depuis une réserve via les canalisations jusqu'aux buses de pulvérisation.

Dans le cas d'un déclenchement manuel, le déroulement des étapes est identique, si ce n'est que l'automate gérant la mise en action du rideau est directement sollicité par l'opérateur.

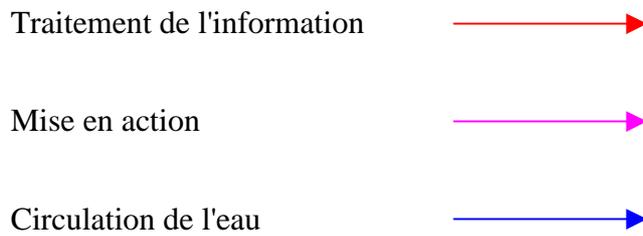
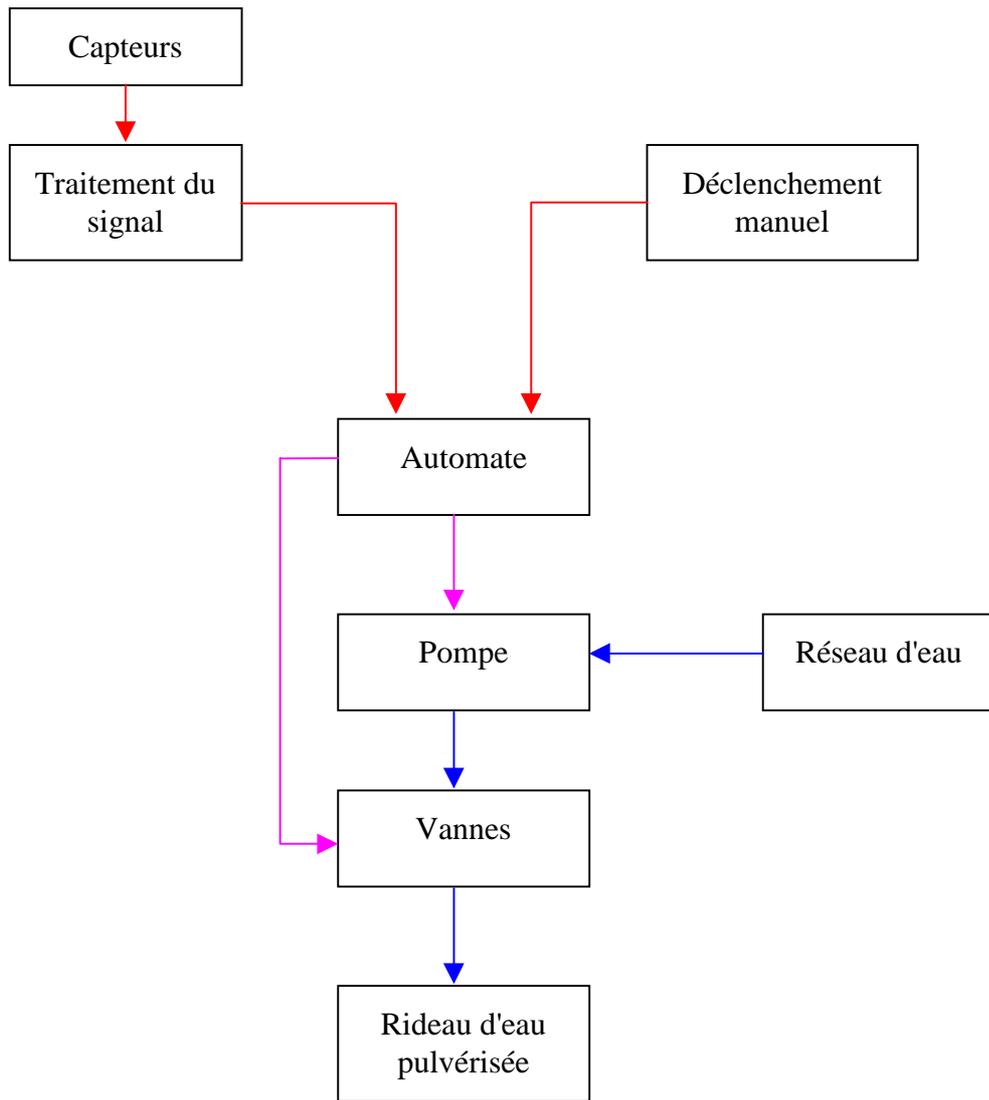


Figure 5 : Schéma fonctionnel simple d'un rideau d'eau

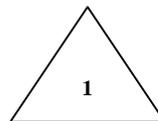
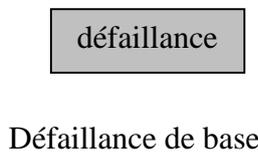
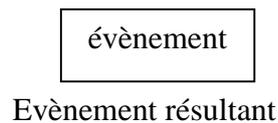
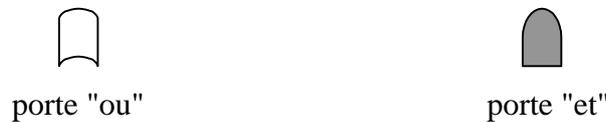
A partir de ce schéma, un arbre des défaillances est réalisé.

7.3 CONSTRUCTION DE L'ARBRE DES DEFAILLANCES

L'arbre va permettre de rechercher les combinaisons de défaillances du rideau d'eau pouvant conduire à un événement indésirable :

"le rideau d'eau ne remplit pas sa fonction". L'analyse considère que le rideau d'eau est efficace et conçu dans les Règles de l'Art, tous les paramètres intrinsèques (débit, pression, taille des gouttelettes...) étant parfaitement connus.

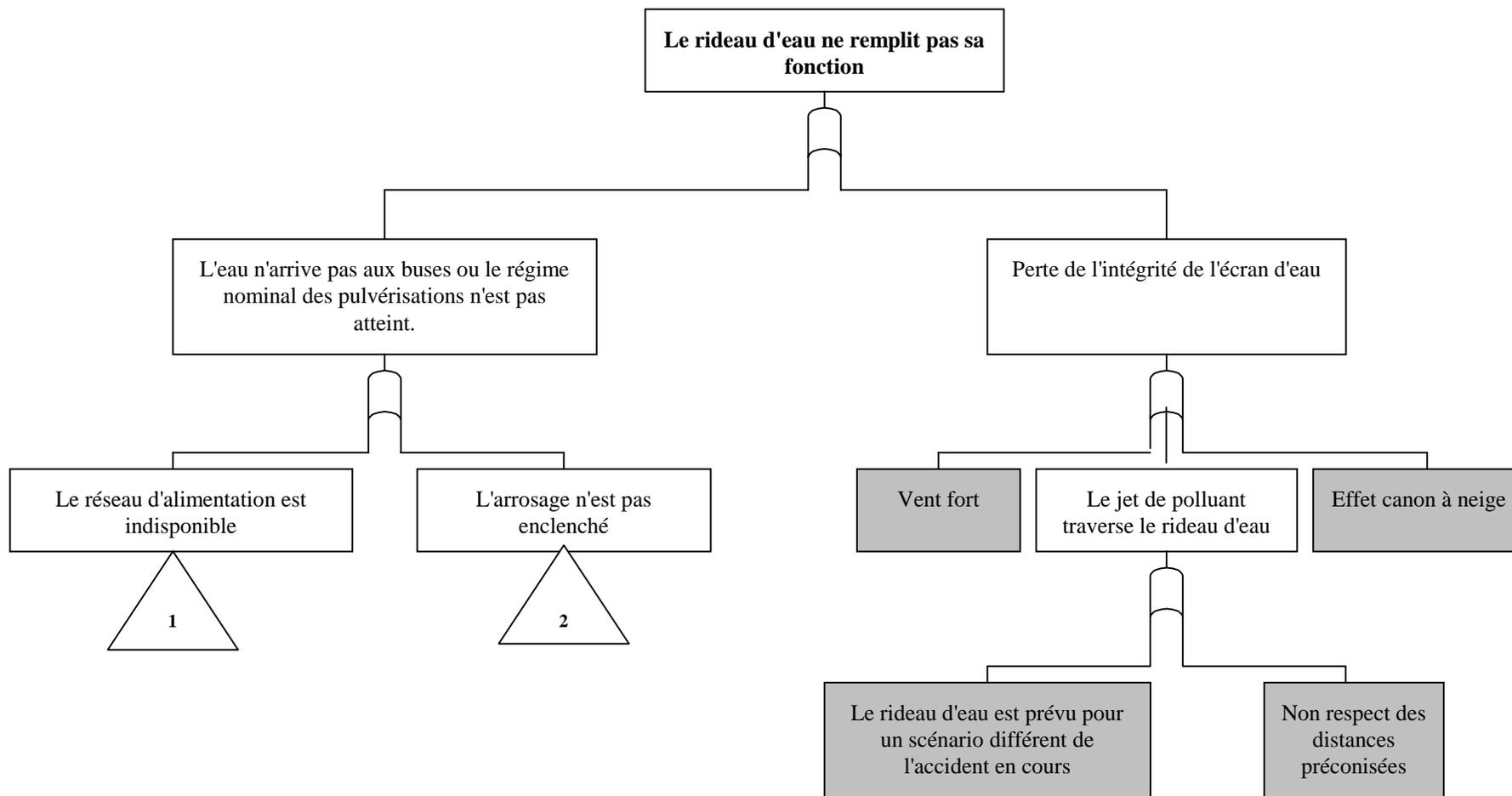
La symbolique utilisée pour la construction de cet arbre des défaillances est la suivante :

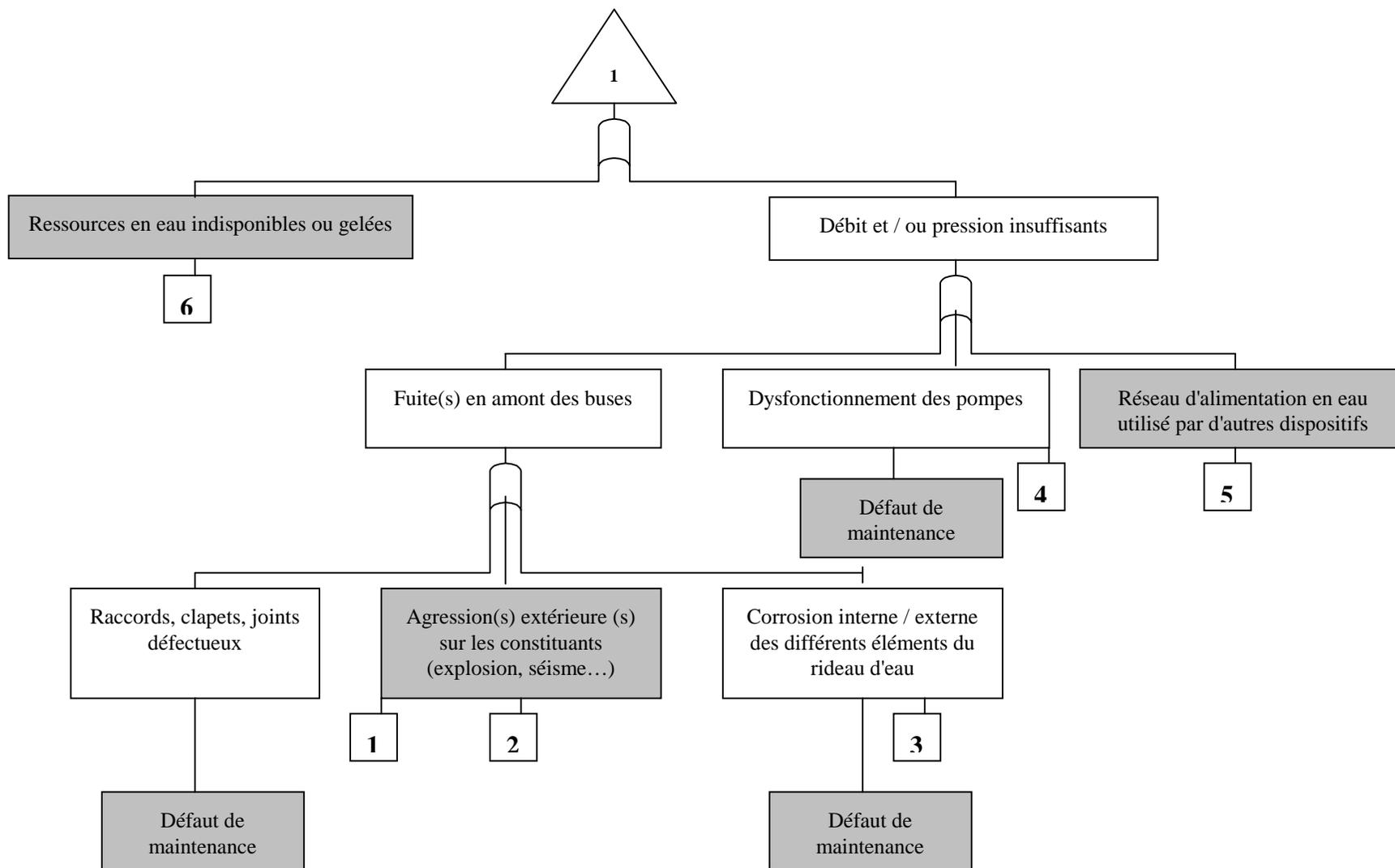


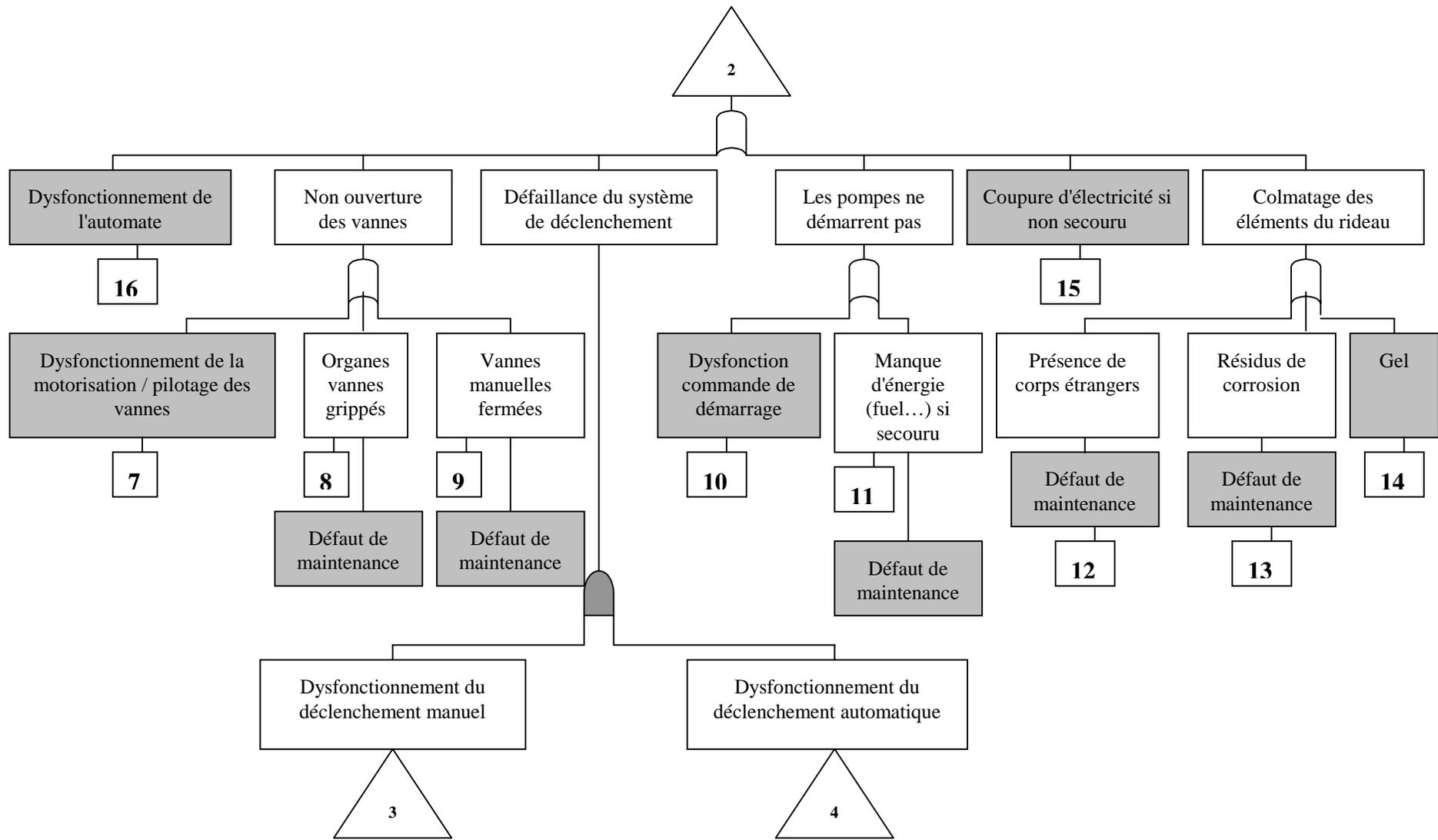
La partie de l'arbre de défaillance qui suit ce symbole se trouve (dans les pages suivantes) à l'emplacement repéré par ce même symbole.

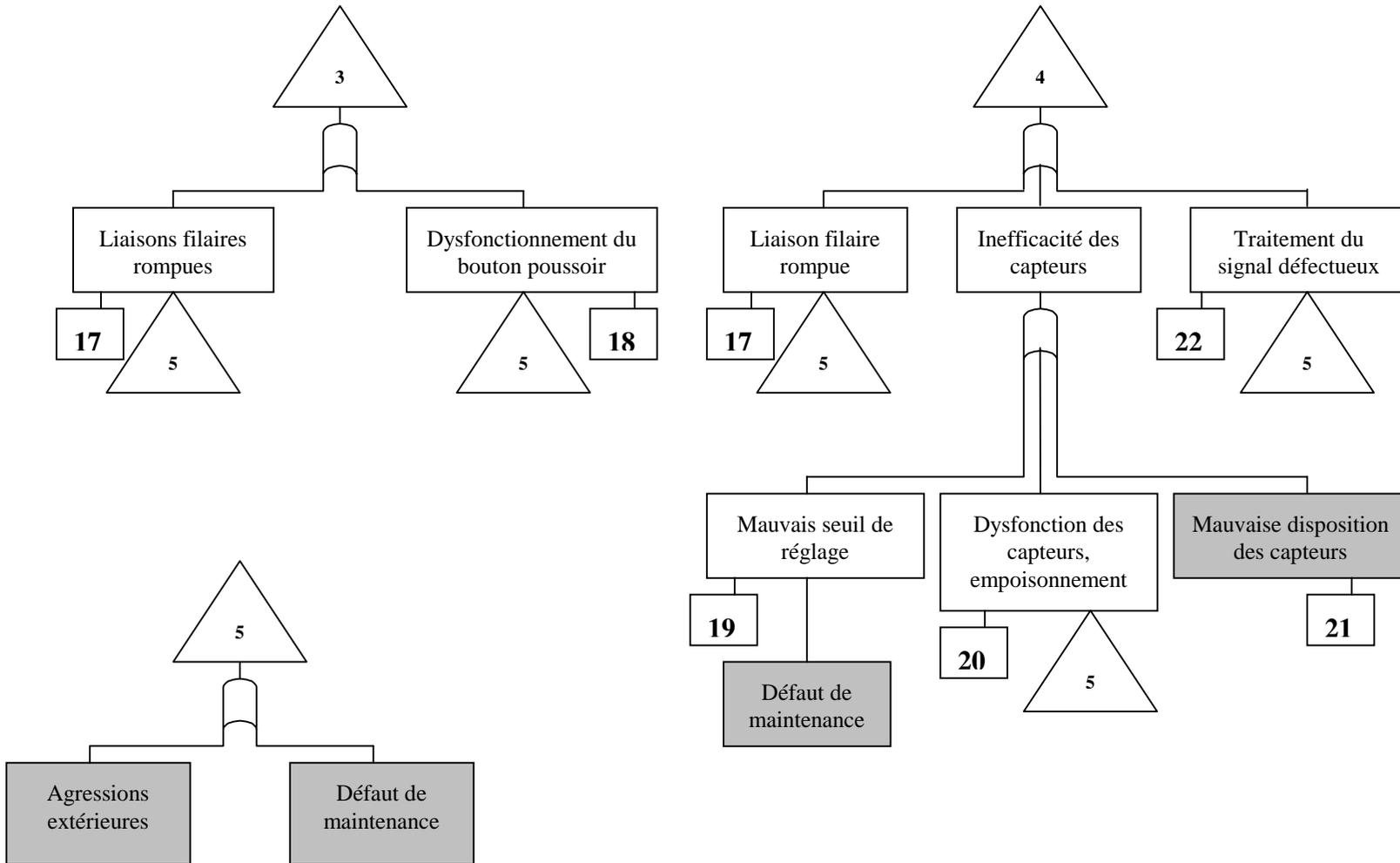


Est rattaché à la défaillance sur laquelle "agit" la barrière **x**. Pour des questions de lisibilité, ce symbole est rattaché à l'avant dernier événement lorsque celui ci est suivi des défaillances de base "agressions extérieures" et "défaut de maintenance".









7.4 EXPLOITATION DE L'ARBRE DES DÉFAILLANCES

Dans la première partie droite de l'arbre "perte de l'intégrité du rideau d'eau", l'événement noté "effet canon à neige" mérite une explication. Celui-ci se produit lorsque la température extérieure est basse et que les gouttelettes, qui ont un petit diamètre, se transforment en cristaux de glace. Cet effet se rencontre aussi lors de l'entrée de fines gouttelettes dans un nuage cryogénique à très basse température.

L'examen de l'arbre des défaillances fait apparaître qu'il ne comporte, exceptée une porte "et", que des portes "ou". En conséquence, d'après cette analyse, le rideau d'eau est très vulnérable aux défaillances car les probabilités des événements indépendants recouverts par les portes "ou" s'ajoutent.

Les défaillances peuvent se regrouper sous deux catégories principales:

- défauts de maintenance,
- pannes sur les matériels électriques, électroniques et électrotechniques.

Le mode de défaillance commun mis en évidence est noté "agression extérieure", terme qui recouvre les séismes, les explosions, les incendies...

Pour améliorer la sûreté de fonctionnement, des dispositifs doivent être mis en place, tout le long des éléments de la chaîne constituant le rideau d'eau, pour constituer des barrières face aux différentes défaillances répertoriées.

7.5 ETUDE DES BARRIÈRES

La première recommandation évidente correspondant à la catégorie "défaut de maintenance" est la mise en place d'une politique de maintenance stricte pour les rideaux d'eau (fréquences des vérifications et des travaux de maintenance), aspect développé tout au long de ce chapitre. Les recommandations énoncées ci-après permettent également de protéger de façon plus efficace quelques constituants du rideau d'eau face aux agressions extérieures par une conception plus adaptée.

Ces recommandations (précédées par des numéros correspondant aux numéros encadrés positionnés sur l'arbre des défaillances) regroupent les règles R1 (extinction automatique à eau) [31] et R9 (installations de rideaux d'eau) [22] de l'Assemblée Plénière des Sociétés d'Assurance et de Dommages, de la National Fire Protection Agency, NFPA 15 (water spray fixed systems for fire protection) [28], NFPA 25 (standard for the inspection, testing and maintenance of water-based fire protection) [29], NFPA 750 (water mist fire protection system) [30] ainsi que le retour d'expérience des industriels. En aucun cas cette liste ne se veut exhaustive mais elle s'applique à notre cas de référence défini dans le chapitre 8.2. On peut noter que les recommandations tirées de l'APSAD et de la NFPA sont tout à fait cohérentes.

Dans la première partie droite de l'arbre "perte de l'intégrité du rideau d'eau", il n'existe pas de barrière. Les défaillances montrent que le rideau d'eau n'était pas la solution adaptée au problème, soit à cause des conditions climatiques (températures basses, vent fort), soit parce que le même rideau d'eau est prévu pour des scénarios d'accidents différents. L'étude réalisée en amont de la réalisation doit prendre en compte ces aspects et proposer d'autres solutions dans de telles conditions. Il est important de rappeler que les rideaux d'eau doivent être conçus en suivant scrupuleusement les données fournies par le concepteur.

La première partie gauche de l'arbre se décompose en deux événements, "le réseau d'alimentation est indisponibles" et "l'arrosage n'est pas enclenché".

7.5.1 "le réseau d'alimentation est indisponible"

Les éléments en cause pour cette arborescence de l'arbre sont les réserves d'eau, les tuyauteries, les éléments de raccord hydraulique et les pompes.

- 6-Ressources en eau indisponibles ou gelées
 - Les sources d'eau doivent non seulement être approvisionnées et toujours en mesure d'assurer automatiquement l'autonomie de fonctionnement du rideau d'eau aux pressions et débits requis mais encore elles ne doivent pas être sujettes ni au gel, ni à aucun événement susceptible de les rendre inopérantes.
 - La capacité de la (ou des) ressource(s) en eau doit permettre le fonctionnement de la (ou des) pompe(s) au débit requis pendant la durée définie par le scénario d'accident pour lequel est mis en place le rideau d'eau.
 - Une sonde de niveau, avec alarme de niveau bas doit être mise en place sur les réservoirs, avec report d'alarme au poste de surveillance de l'établissement.
 - Pour garantir les réserves aériennes contre la prise de glace, il peut être mis en place, en plus de l'épingle chauffante, une chambre de convection et des sondes de températures avec report d'alarme au poste de surveillance de l'établissement.
- Evènement indésirable : fuite(s) en amont des buses
 - 1-Raccords, clapets, joints défectueux
 - Tous les trois ans au plus, les clapets seront démontés, nettoyés et tous leurs joints changés, sauf en cas de défaillance où la remise en état doit être immédiate.
 - Il est indispensable de mettre en place des supports antibalancement sur les canalisations comportant des joints démontables afin de maintenir la rigidité de l'installation.
 - Tous les joints doivent être remplacés au plus tous les trois ans ;il doit être immédiat lors d'une détection visuelle de fuite.
 - 2-Agressions extérieures sur les constituants du rideau d'eau : dans les endroits où les éléments peuvent subir des dommages mécaniques accidentels, ils doivent être munis de protections.
 - Les tuyaux ne doivent pas traverser des zones et locaux où des risques d'explosion sont à craindre. Dans les cas où cela est inévitable, les tuyaux doivent être enterrés (à l'extérieur) ou posés au niveau du sol (dans les locaux) et encagés dans un caisson en briques recouvert de dalles béton.
 - Une protection parasismique est requise dans les zones sensibles. Un organisme compétent doit vérifier la bonne exécution des prescriptions et des réglementations en vigueur.
 - Les vannes doivent être protégées contre les chocs mécaniques.
 - 3-Corrosion interne/externe des différents éléments du rideau d'eau
 - Si les éléments se trouvent dans un environnement corrosif, ils doivent recevoir un traitement anticorrosion conforme aux prescriptions des Règles de l'Art.

- Les tuyaux enterrés seront eux aussi protégés contre la corrosion et posés selon les Règles du Génie Civil.
- Ces traitements et dispositifs de protection doivent être contrôlés et renouvelés périodiquement suivant les besoins.

- Evènement indésirable : débit et / ou pression insuffisants

- 4-Dysfonctionnement des pompes

- Les pompes doivent pouvoir fournir les caractéristiques de débit et de pression et alimenter l'installation suivant les prescriptions du concepteur du rideau d'eau.
- Les pompes, qui ne fonctionnent que rarement, peuvent subir des détériorations, en particulier par séchage de joints. Il est nécessaire de les essayer une fois par semaine, pendant dix minutes en les faisant débiter soit par la vanne de vidange, soit par la vanne de décharge ; au cours de cette opération, il faut vérifier que la pression corresponde à celle initialement prévue.
- Les pompes doivent toujours être amorcées et si possible maintenues en charge afin d'être toujours prêtes à fonctionner.
- Lorsque les pompes ne sont pas en charge, il faut vérifier fréquemment que le réservoir d'amorçage soit plein.
- Les pompes peuvent être entraînées soit par un moteur électrique, soit par un moteur diesel. Le moteur électrique est préférable car il nécessite un entretien moins conséquent.
- Pour groupes diesel d'entraînement des pompes, le moteur doit :
 - être en mesure de fonctionner à son régime nominal dans les quinze secondes qui suivent l'ordre de mise en marche,
 - être capable de fonctionner sans effort mécanique ou thermique excessif à sa puissance nominale d'utilisation pendant la durée du scénario,
 - pouvoir être arrêté par une action manuelle, le système de démarrage se remettant automatiquement en position de démarrage automatique après cette action.
- Pour un groupe motopompe diesel à démarrage automatique, l'entretien, les essais (réalisés par du personnel qualifié de l'établissement) et les vérifications semestrielles (réalisées par l'installateur qualifié ou un organisme vérificateur) doivent être effectuées avec ponctualité et rigueur (enregistrement recommandée).
- Les groupes diesel doivent être équipés de régulateur de vitesse de rotation, d'un équipement de maintien en température (résistance chauffante et thermostat) et muni d'un échappement installés à l'extérieur.
- Le système de refroidissement pour les moteurs diesel doit être dimensionné en tenant compte des paramètres du local (température, encombrement...).
- Doit être signalée dans le local des pompes, d'une part, et doit être reportée au poste de surveillance de l'établissement d'autre part, par un dispositif automatique, sonore et visuel, l'alarme indiquant la marche des pompes, ce qui indique une présomption du scénario ou d'accident grave pour l'installation (rupture canalisation...).

- 5-Réseau d'alimentation en eau utilisé par d'autres dispositifs
 - Il est souhaitable que le rideau d'eau possède son propre réseau d'alimentation et que ce réseau soit maillé.
 - En cas de partage du réseau d'alimentation avec d'autres dispositifs, il faut s'assurer que ce réseau est capable de fournir les pressions et débits requis pour le rideau d'eau. Le calcul doit être effectué en prenant en compte le fonctionnement simultané de tous les dispositifs raccordés au réseau.
 - Si le réseau d'eau public n'a pas un débit suffisant pour alimenter le rideau d'eau et les autres dispositifs de protection (contre l'incendie...), un réservoir d'appoint doit être mis en place. Son volume utile doit être calculé pour assurer le fonctionnement simultané de la totalité des équipements hydrauliques - diminué des possibilités d'alimentation du réseau d'eau public – pendant la durée du scénario.

7.5.2 "l'arrosage n'est pas enclenché"

Les éléments impliqués dans cette partie de l'arbre sont tous les appareils électriques et électroniques (la chaîne de détection, l'automate, vannes motorisées, organes de démarrage des pompes, déclenchements automatique et manuel), l'alimentation électrique, les tuyauteries et organes hydrauliques en général.

- 15-Coupure d'électricité
 - Les dispositifs nécessaires pour permettre la mise hors tension de l'installation électrique de l'établissement doivent être inaccessibles aux personnels non qualifiés. Ces dispositifs ne doivent pas couper l'alimentation des installations de sécurité.
 - En cas de coupure de courant du réseau E.D.F., l'alimentation nécessaire au bon fonctionnement de la chaîne du rideau d'eau doit être secourue, soit par le groupe de secours des éléments de sécurité, si ce dernier est suffisamment puissant, soit par un groupe de secours dédié uniquement aux équipements du rideau d'eau.
- Evènement indésirable : non ouverture des vannes
 - 7-Dysfonctionnement de la motorisation/pilotage des vannes
 - Lorsque des vannes pilotées sont utilisées, un seul pilote (ouverture) est requis pour chaque vanne et un dispositif d'essai accessible, facile à mettre en œuvre, devra permettre de vérifier le bon fonctionnement de chaque vanne.
 - 8-Organes de vanne grippés
 - Les vannes doivent être vérifiées et entretenues suivant les prescriptions du fabricant. En outre, elles devront être déposées, démontées et reconditionnées, chaque fois que cela est nécessaire et au minimum à l'occasion de chaque entretien triennal.
 - 9-Vannes manuelles fermées
 - Toutes les vannes d'arrêt pouvant obturer une partie du réseau du rideau d'eau et ce quelque soit leur diamètre doivent :
 - être disposées d'une manière telle que leur position d'ouverture soit visualisée sans ambiguïté,
 - être scellées ouvertes,

- être aisément accessibles mais protégées contre l'intervention par du personnel non autorisé.
- Des alarmes de position liées aux vannes sont placées à l'aspiration et au refoulement des pompes.

- Evènement indésirable : les pompes ne démarrent pas

- 10-Dysfonction de la commande de démarrage
 - Le démarrage automatique des pompes doit s'effectuer au moyen de deux pressostats, montés sur une bouteille pressostatique. Il doit être assuré par l'ouverture de contact de l'un des deux pressostats.
 - Les pressostats doivent être alimentés électriquement à partir de l'armoire de commande et de contrôle du groupe correspondant. La redondance des lignes doit être assurée jusqu'aux contacteurs de démarrage.
 - Le commutateur de marche des pompes sur la position "non automatique" doit être signalé au poste de surveillance par un dispositif sonore et visuel alimenté à partir d'une source de courant autonome.
 - Les moteurs diesel doivent être équipés d'un système de démarrage électrique comportant au moins deux jeux de batterie indépendant, dimensionnée suivant les Règles de l'Art pour cette utilisation.
- 11-Manque d'énergie
 - Les alarme "manque de courant électrique" et "défaut général des armoires de commande" doivent être signalées dans le local pompe et doivent être rapportées au poste de surveillance par un dispositif autonome sonore et visuel.
 - Dans un local pompe, il peut y avoir divers éléments (pompes électriques, appareil électrique de maintien hors gel du local, appareil d'éclairage, tableaux d'alarme...) mais l'alimentation des pompes électriques se fera par un circuit indépendant réservé à ce seul usage.
 - Pour les groupes diesel, un réservoir de fuel avec une capacité totale assurant un autonomie de marche du moteur d'au moins la durée du scénario à pleine charge doit être installé. Il comportera un dispositif d'indication de niveau et devra être à l'abri du froid pour éviter le gel du fuel.

- Evènement indésirable : colmatage des élément du rideau

- 12-Présence de corps étrangers
 - L'eau des sources d'eau doit contenir le moins possible de matière fibreuse et de matière en suspension susceptibles de former des dépôts importants dans le réseau de distribution.
 - Pour toutes les réserves autres que celles alimentées exclusivement à l'aide du réseau d'eau public et étanches vis à vis de l'extérieur (présence d'un toit), un piège à boue et à cailloux doivent être mis en place. Une inspection et un nettoyage de ces pièges doivent avoir lieu au minimum tous les trois ans.
- 13-Résidus de corrosion
 - Les tuyaux doivent être disposés de telle façon que l'installation puisse être vidangée complètement.

- Pour remédier à l'obstruction des tuyauteries, il convient de faire passer fréquemment un courant d'eau dans les canalisations.
 - Des dispositifs permettant le nettoyage et le rinçage du réseau de canalisations doivent être posés à toutes les extrémités des canalisations principales et secondaires de distribution.
 - Dans le cas d'une eau particulièrement corrosive ou susceptible de provoquer un embouage important, des dispositions préventives devront être mises en place.
 - Un filtre doit être installé à chaque interconnexion des éléments du rideau d'eau. Notamment, chaque buse doit être équipée d'un filtre. Une inspection et un nettoyage de ces filtres doivent avoir lieu au minimum tous les trois ans.
- 14-Gel
 - La mise hors gel des conduites extérieures en charge doit être effective jusqu'à 0.8 mètres à l'intérieur du sol et pour les traversées aériennes, sur la totalité de la longueur.
 - Dans le local pompe, un sonde de température doit être posée, délivrant une alarme visuelle et sonore au poste de surveillance (ou salle de contrôle).
 - La vérification du fonctionnement de tout dispositif de mise hors gel doit pouvoir être effectué quelque soit la température extérieure (sonde de température et mesure d'un passage effectif de courant).
 - Les vannes doivent être protégées contre le gel.
 - En aucun cas un antigel ne doit être utilisé, même s'il possède des propriétés anticorrosion. L'emploi d'un tel additif affecte directement l'efficacité du rideau d'eau.

Cet événement indésirable est une difficulté spécifique aux rideaux d'eau. En effet, tous les éléments du rideau d'eau (chaîne de détection, automate, pompe, vannes, canalisations...) sont bien connus par les industriels sur les plans de la technique et de la maintenance. Même si ce n'est pas uniquement sur ce point que doivent se focaliser les démarches de conception, d'entretien et de maintenance, car tous les dysfonctionnements provoquent à des degrés différents un mauvais fonctionnement du rideau d'eau, ce point est à traiter de façon rigoureuse. Le risque de colmatage par les résidus de corrosion interne et d'impuretés contenues dans l'eau est d'autant plus grand que le système est peu utilisé. Les particules se déposent à l'intérieur des canalisations du rideau d'eau lors de la phase "dormante" et peuvent s'amonceler sur les filtres le long des différentes parties hydrauliques dès sa mise en fonction. La difficulté est donc de conserver une propreté relative à l'intérieur des canalisations, tout le long du cheminement de l'eau, du réseau d'eau jusqu'aux buses.

- Evènement indésirable : dysfonctionnement du système de déclenchement

- 16 et 22-Dysfonctionnement de l'automate et traitement du signal défectueux
 - Toute carte ou tout composant électronique dont le fonctionnement conditionne de manière directe ou indirecte le démarrage d'un groupe devront être remplacés avant dix ans de fonctionnement.
- 17-Liaisons filaires rompues
 - Les câbles de liaison doivent être protégés mécaniquement (par une gaine protectrice), conformes aux normes en vigueur et adaptés à leurs besoins.

- A l'extérieur des locaux, les câbles doivent être enterrés tandis qu'à l'intérieur, ils seront incorporés dans le sol.
- 18-Dysfonctionnement du bouton poussoir
 - Les boutons poussoir doivent être testés fréquemment.

- Evènement indésirable : inefficacité des capteurs

- 19 et 20-Mauvais seuil de réglage et dysfonction des capteurs
 - Le réglage du seuil des capteurs doit être effectué et vérifié par l'installateur fréquemment.
 - Les capteurs doivent être vérifiés fréquemment.
- 21-Mauvaise disposition des capteurs
 - Une modélisation de la dispersion du nuage de gaz toxique doit être effectuée au préalable, pour le scénario retenu, afin de permettre une implantation judicieuse des capteurs.

En plus des recommandations spécifiques relatives à un événement de l'arbre des défaillances, les recommandations suivantes, plus générales, doivent être prises en compte par l'industriel dans sa politique de maintenance du rideau d'eau.

- Des essais trimestriels, mettant en œuvre la chaîne de sécurité complète, doivent être organisés afin de tester tous les éléments du rideau d'eau et de détecter d'éventuels dysfonctionnements.
- Il est important d'insister sur le fait que chaque élément constaté défaillant doit être remplacé immédiatement. Des travaux impliquent la mise hors service des rideaux d'eau. Par conséquent, pendant ces interruptions, les consignes suivantes doivent être appliquées :
 - Les modifications, extensions et réparations doivent être faites avec la plus grande célérité. Elles doivent être effectuées, autant que possible, dans une seule journée et des dispositions spéciales de sécurité doivent être prises pendant la durée des travaux.
 - Pendant les heures de travail, la Direction prévoit une mise en œuvre rapide des autres moyens de secours.
 - Les services de sécurité publique (Sapeurs Pompiers) devront être informés de la durée de la mise hors service de l'installation.

7.6 EVALUATION DES BARRIERES

Dans le chapitre 7.4, les défaillances sont regroupées sous deux catégories (défauts de maintenance et pannes sur les matériels électriques, électroniques et électrotechniques). Chaque barrière est mise en place pour améliorer la sûreté de fonctionnement du rideau d'eau et s'applique à une des deux catégories. Les critères d'évaluation ne seront pas les mêmes pour les deux catégories.

Lorsque le scénario pour lequel a été conçu le rideau d'eau se déclare, si le rideau d'eau ne se déclenche pas ou ne remplit pas sa fonction de manière optimale, il est trop tard pour intervenir sur le ou les éléments défectueux. Il est donc important de s'assurer que les éléments sont "sûrs" (au sens de la sûreté de fonctionnement) pour que tout le système (le rideau d'eau) soit opérationnel à tout moment.

7.6.1 Pannes sur les matériels électriques, électroniques et électrotechniques

Les matériels concernés sont la chaîne de détection (capteurs et système de traitement du signal), l'automate gérant la mise en action, les vannes motorisées, les pompes électriques et les organes de démarrage pour les groupes "diesel". Pour ces éléments, il est préférable de déterminer des capacités intrinsèques optimales ("barrières internes") en termes de sûreté de fonctionnement.

Pour tous ces composants, il est proposé d'utiliser la norme internationale CEI 61508 [41] relative à la sécurité fonctionnelle des systèmes électriques / électroniques / électroniques programmables relatifs à la sécurité, et la norme CEI 61511 [48] relative à la sécurité fonctionnelle des équipements de sécurité dans l'industrie des procédés.

Les normes CEI 61508 et CEI 61511 proposent un système de classification organisé sur une hiérarchisation en quatre classes d'exigences graduées de "SIL1 à SIL4" (SIL pour Safety Integrity Level) qui intègre les différents critères de sûreté de fonctionnement. Les exigences associées aux SIL correspondent à l'utilisation de systèmes électriques / électroniques / électroniques programmables pour gérer des fonctions de sécurité. Plus l'indice "SIL" est élevé, plus l'exigence est importante.

Aux SIL sont attachés des exigences qualitatives de comportement sur défaut et des exigences quantitatives en terme d'accumulation de fautes et de probabilité de perte de la fonction de sécurité. En fonction de la technologie employée, ces exigences qualitatives sont différentes. Pour les architectures de sécurité, deux types de composants doivent être pris en compte :

- les composants de type A (technologie à relayage, électronique discrète câblée)
 - pour lesquels les modes de défaillances sont définis,
 - la testabilité est de 100 %,
 - un retour d'expérience existe,
- les composants de type B (ASIC, microprocesseur...)
 - pour lesquels les modes de défaillance ne sont pas tous définis,
 - la testabilité n'est pas de 100 %,
 - la pertinence de la valeur des données relatives au retour d'expérience est faible.

Dans le cas précis des rideaux d'eau, tous les éléments doivent satisfaire les exigences de conception d'une architecture de sécurité de niveau SIL4, soit :

- Pour les composants de type A :
 - pour les systèmes possédant un taux de couverture de défaillances élevé en ligne, le système de sécurité doit être en mesure d'assurer la fonction de sécurité en présence d'une faute (ou défaillance),
 - si une seconde faute apparaît durant la détection et la réparation de la première faute, alors la probabilité pour que cela conduise à une condition d'insécurité doit être inférieure avec l'objectif quantitatif de sécurité défini pour cette classe d'exigence,
 - les dysfonctionnements affectant la sécurité et non testés lors des tests en ligne doivent être testés par des tests hors ligne avec des périodicités compatibles avec la tenue de l'objectif quantitatif de sécurité défini pour cette classe d'exigence,

- une analyse quantitative détaillée de fiabilité et de sécurité sur le matériel doit être effectuée en considérant les pires cas,
- pour les composants de type B :
 - les sous systèmes de sécurité doivent être en mesure d'assurer la fonction de sécurité en présence d'une faute,
 - les fautes doivent être détectées avec un taux de couverture des défaillances élevées en ligne,
 - si une seconde faute apparaît durant la détection et la réparation de la première faute, alors la probabilité pour que cela conduise à une situation d'insécurité doit être inférieure à l'objectif quantitatif de sécurité défini pour cette classe d'exigence,
 - les dysfonctionnements affectant la sécurité et non testés lors des tests en ligne doivent être testés par des tests hors ligne avec des périodicités compatibles avec la tenue de l'objectif quantitatif de sécurité défini pour cette classe d'exigence,
- une analyse quantitative détaillée de fiabilité et de sécurité sur le matériel doit être effectuée en considérant les pires cas,

avec pour objectif quantitatif une probabilité dangereuse de défaillance de 10^{-9} par heure pour les éléments en fonctionnement continu et une probabilité de défaillance dangereuse sur demande de 10^{-5} pour les éléments en fonctionnement faible sollicitation.

Par exemple (et pour illustrer ce qui vient d'être énoncé), la chaîne de détection (système relatif à la sécurité) comporte les capteurs (sous systèmes) et le système logique de traitements des données (sous système). Ce système relatif à la sécurité doit avoir le SIL le plus élevé car sa défaillance rend inopérant le rideau d'eau, soit SIL4. La chaîne de détection fonctionne en continue (capteurs et système de traitement logique des données) donc l'exigence de niveau SIL4 entraîne pour objectif quantitatif de sécurité une probabilité de défaillance dangereuse par heure de 10^{-9} .

Ensuite, les exigences de conception d'architecture de sécurité sont de niveau SIL4. Dans la mesure où la technologie employée pour les capteurs et le système de traitement des données n'utilise pas de microprocesseurs ou autre technologie complexe, les exigences sont celles des composants de type A.

L'évaluation du niveau de sécurité du système est réalisée en s'appuyant sur les exigences techniques définies dans la norme internationale CEI 61508 (dont le changement des cartes et composants électroniques tous les 10 ans, cf. barrière 16). Si cette évaluation, menée obligatoirement par un organisme extérieur, conclut que le niveau de sécurité du système étudié est bien SIL4, alors il est considéré comme "sûr" (au sens de la sûreté de fonctionnement).

7.6.2 Défaut de maintenance

Ce chapitre s'applique à tous les éléments hydrauliques (tuyaux, buses, vannes, pompes) et pour ceux qui possèdent des composants électriques ou électroniques (pompe électrique et vannes motorisées, traitées précédemment), cette partie est un complément pour leurs composants non couverts par la norme CEI 61508.

La sûreté de fonctionnement se résume ici à la disponibilité (fonction de la maintenabilité et de la fiabilité) car la crédibilité, de par sa définition, ne s'applique qu'aux systèmes électriques / électroniques.

Pour réaliser l'évaluation des barrières relatives à ces équipements, nous allons nous appuyer sur une des étapes de la méthode MOSAR (Méthode Organisée et Systémique d'Analyse de Risques) [43]. Deux types de barrières sont à distinguer :

- les barrières technologiques (BT) : ce sont des éléments ou ensembles technologiques faisant partie intégrante de l'installation, qui s'oppose automatiquement à l'apparition d'un événement préjudiciable à la sécurité et qui ne nécessite pas d'intervention humaine. Elles peuvent être statiques (écran fixe) ou dynamiques (éléments de contrôle commande),
- les barrières opératoires ou d'utilisation (BU) : ce sont des actions nécessitant une intervention humaine, reposant sur une consigne précise, activée ou non par un élément ou ensemble technologique (exemples : procédures, modes opératoires...).

Les barrières d'utilisations sont souvent considérées comme étant plus faible que les barrières technologiques.

A partir de l'allocation de barrières choisies sur l'événement non souhaité (arbre des défaillances), la logique de l'arbre permet de remonter à une allocation sur toutes les défaillances de base. Au niveau d'une porte ET, les barrières s'ajoutent tandis que pour les portes OU, les barrières sont redistribuées dans leur intégralité sur chaque élément .

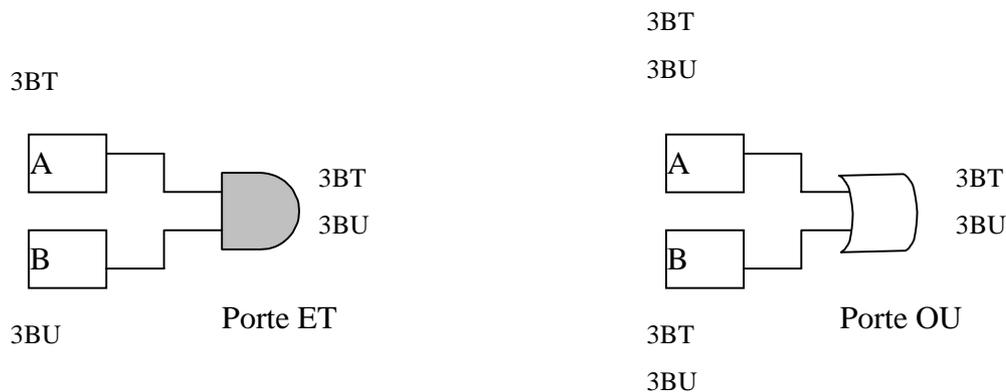


Figure 6 : Allocation des barrières en fonction des portes logiques

En partant du même principe que pour le paragraphe précédent, à savoir un indice d'exigence maximum, la mise en place de trois BT et de trois BU sur l'événement non souhaité est exigée. En appliquant le principe d'allocation des barrières, l'arbre ne possédant que des portes OU exceptée une porte ET, sur quasiment chaque élément de base (hormis ceux évalués intégralement par la norme CEI 61508) sont requises trois BT et trois BU pour une sûreté de fonctionnement en accord avec la mission de ce dispositif.

Toutes les barrières relatives aux éléments hydrauliques, mentionnées au chapitre 8.5 sont essentiellement des procédures basées sur la maintenance préventive et la réalisation d'essais, soit au final deux barrières d'utilisation.

Il faut également prendre en compte le choix d'une bonne conception propre à chaque élément qui constitue une barrière technologique.

Le total des barrières disponibles pour chaque élément est donc de trois, se répartissant en une barrière technologique et deux barrières d'utilisation. En effectuant l'opération d'allocation des barrières en remontant des éléments de base jusqu'à l'événement non souhaité, le résultat obtenu est une barrière technologique plus deux barrières d'utilisation, résultat inférieur à l'objectif de trois barrières technologiques et de trois barrières d'utilisation fixées au départ.

Cependant, ces barrières sont mises en place sur du matériel passif (canalisations, vannes, buses...) et il est envisageable de considérer que le nombre de barrières disponibles est suffisant si elles sont scrupuleusement respectées.

De plus, MOSAR permet avant tout de raisonner sur une installation, afin d'en accroître la sécurité globale, et non pas sur un seul équipement en particulier.

Ces dernières considérations ne doivent pas masquer le fait que l'objectif de départ n'est pas atteint.

7.7 CONCLUSION

L'étude effectuée en sûreté de fonctionnement permet d'obtenir les conclusions suivantes.

- En sûreté de fonctionnement, la disponibilité d'un système est d'autant plus grande que ce système est de constitution simple (généralement plus un système est simple et plus il est fiable) et de type passif, c'est à dire qu'il n'interagit pas avec d'autres éléments. Le rideau d'eau est un système qualifié d'actif car il met en œuvre de nombreux éléments, nécessitant l'emploi de composants d'architecture plus ou moins complexe et l'apport d'une source d'énergie. Par conséquent, la sûreté de fonctionnement du rideau d'eau est liée, non seulement à la qualité intrinsèque des éléments qui le composent mais aussi à la politique de maintenance définie pour son entretien.
- La maintenance d'un rideau d'eau doit être stricte et fréquente, augmentant la maintenabilité du système ce qui réduit d'autant sa disponibilité.
- Les coûts inhérents à cette maintenance peuvent se révéler très rapidement élevés.
- Le rideau d'eau doit être de bonne conception engendrant un investissement très important.
- Afin de déterminer le niveau de sûreté de fonctionnement, des audits sont programmés pour tous les matériels électriques et électroniques suivant les normes CEI 61508 et CEI 61511.
- En conséquence, l'obtention d'un bon niveau de sûreté de fonctionnement des rideaux d'eau n'est pas chose facile. Les coûts à la conception et lors de la maintenance peuvent être très importants.

8. TEMPS DE MISE EN SERVICE EFFECTIVE

La rapidité de mise en action d'un rideau d'eau dépend, entre autre :

- de la taille de l'installation,
- de la nature des pompes (thermiques ou électriques),
- de la rapidité de traitement de la chaîne de détection,
- de la rapidité de traitement du signal par l'automate gérant la mise en action du rideau.

En adéquation avec notre schéma de départ, la mise en service effective du rideau d'eau est donc la somme des durées :

- nécessaire pour que le gaz, à une concentration au seuil choisi, atteigne un détecteur,
- de réponse de la chaîne de détection,
- de traitement du signal,
- de mise en service des pompes et d'ouverture d'éventuelles vannes,
- de parcours de l'eau depuis la réserve jusqu'à la dernière des buses de la tuyère du rideau d'eau,
- de mise du réseau à sa pression et à son débit nominaux.

Les durées annoncées par les constructeurs vont de trente secondes à plusieurs minutes. L'Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire retient une durée de mise en service au régime nominal d'au minimum trois minutes [49].

Une étude paramétrique est effectuée dans le paragraphe suivant en tablant sur des durées de mise en service effective de zéro et trente secondes, trois et cinq minutes.

9. ETUDE PARAMETRIQUE

Les deux paramètres étudiés sont l'efficacité du rideau et sa durée de mise en action. Le but est de déterminer leur influence sur les distances aux seuils des effets létaux et significatifs.

9.1 CHOIX DES SCENARIOS

L'INERIS, pour évaluer l'influence d'un rideau d'eau, considère deux scénarios théoriques de référence avec de l'ammoniac, modifiés ensuite par l'emploi d'un rideau d'eau.

9.1.1 Scénarios théoriques de référence

Il s'agit de deux rejets libres horizontaux diphasiques d'ammoniac, le premier sur une canalisation de 1 pouce (25.4mm) et le deuxième sur une canalisation de 2 pouces (50.8mm), à partir d'un cylindre horizontal de 10 tonnes, à température ambiante (15°C) et sous pression de vapeur saturante. La fuite est supposée à 1 mètre de hauteur, à l'extrémité d'une canalisation de longueur 1 mètre.

Pour ces deux cas sont déterminées :

- la distance à partir de laquelle le nuage est constitué par du gaz uniquement (sans aérosol) notée d_g ,
- les hauteur et largeur du nuage à la distance d_g ,
- les distances aux Seuils des Effets Létaux (SEL) et aux Seuils des Effets Irréversibles (SEI).

9.1.2 Scénarios avec rideau d'eau

Un rideau d'eau est disposé sur le parcours du nuage formé par les deux scénarios de référence, supposé à la distance optimale de la fuite pour une efficacité maximale. Cette distance n'est pas déterminée, mais pour les besoins de la modélisation, elle est prise forfaitairement égale à 15 mètres dans tous les cas.

L'INERIS suppose un taux d'abattage variable de 10, 30 et 60 % et pour chacun de ces cas, analyse les conséquences des durées de mise en service effective du rideau.

9.2 MODALITES DE CALCUL

9.2.1 Débits à la brèche

Les calculs de débits à la brèche ont été effectués moyennant l'utilisation du logiciel PHAST version 4.2.

L'INERIS a considéré l'ammoniac sous sa tension de vapeur à la température ambiante de 15°C.

9.2.2 Dispersion atmosphérique

La modélisation de la dispersion atmosphérique du nuage formé a également été effectuée moyennant l'utilisation du logiciel PHAST version 4.2.

Dans tous les cas, les calculs ont été effectués sous les hypothèses d'une humidité relative de 70 % et pour une valeur classique du paramètre de rugosité, soit 0.1 pour le logiciel utilisé, correspondant à un site complètement dégagé, sans obstacle.

Pour ce qui concerne les conditions météorologiques, l'INERIS rappelle ici qu'elles sont décrites par de nombreux paramètres, dont notamment ceux qui sont liés, d'une part, à la turbulence atmosphérique, et, d'autre part, à la vitesse du vent.

La turbulence atmosphérique est due à la fois à des turbulences d'origine mécanique, engendrées par la rugosité du sol, et à des turbulences d'origine thermique, liées à la stratification verticale de la température de l'atmosphère.

C'est ainsi qu'il est important de caractériser la stabilité atmosphérique qui est fonction du gradient vertical de densité de l'air, lui-même lié au gradient vertical de température. La variation de température adiabatique verticale est comprise entre -0.6°C et -1°C pour 100m en fonction du taux d'humidité de l'air.

Les figures 6 et 7 montrent le comportement d'un nuage de gaz, respectivement dans le cas d'une atmosphère instable et dans le cas d'une atmosphère stable.

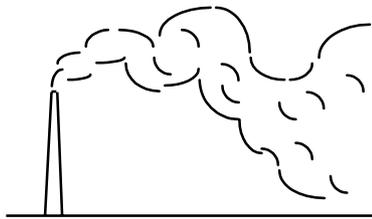


Figure 7 : Atmosphère instable

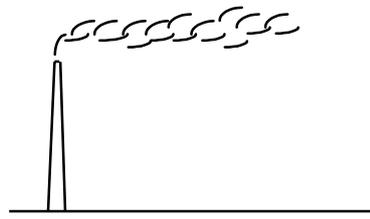


Figure 8 : Atmosphère stable

Ainsi Pasquill propose une classification comportant 6 classes de stabilité, notées de A à F, couvrant les atmosphères très instables à instables (A et B) jusqu'aux atmosphères stables et très stables (E et F), en passant par les atmosphères neutres (C et D).

Pour ses calculs, l'INERIS a retenu deux ensemble de conditions météorologiques, repérées par les trios (D,5,15) et (F,3,15) où la première lettre correspond à la classe de stabilité atmosphérique de Pasquill, le chiffre en seconde position à la vitesse du vent en mètre par seconde et le troisième la température ambiante en degré Celsius.

Les conditions (D,5,15) correspondent à une atmosphère neutre associée à une vitesse de vent mettant en évidence les effets de l'advection. Les conditions (F,3,15) conjuguent une stabilité très forte et le vent le plus important que l'on puisse lui associer.

9.2.3 Toxicité accidentelle

9.2.3.1 Critères de toxicité accidentelle

On s'intéresse ici à la toxicité accidentelle. La première fonction des modèles est de déterminer des lieux de l'espace où une concentration donnée est observée. Il est donc possible, en première approximation, de ne s'intéresser qu'à la distance maximale sous le vent de la source où une concentration donnée est atteinte.

Lorsqu'une personne respire une atmosphère polluée par un produit toxique, les effets auxquels on s'intéresse habituellement sont définis comme étant l'apparition (à faible probabilité) de la létalité, des malaises, de la toux... Ces effets sont directement fonction de la concentration C et du temps t pendant lequel le sujet est exposé à cette concentration. Les effets varient bien évidemment selon que la personne est un enfant ou un vieillard, ainsi qu'en fonction de son état de santé ou de ses facultés d'accoutumance.

Ainsi, les courbes dans un plan (C,t) correspondent à un effet donné. Dans le plan Log(C), Log(t), ces courbes sont assimilables à des droites et donc, à effet E constant, concentrations et temps se trouvent pratiquement liés par une relation $C^n.t=E$. Sur ces courbes, les coordonnées d'un point (C,t) représentent l'échelon de concentration C et le temps d'application t de cet échelon nécessaire pour que l'effet E se produise. Cet effet se produira dès que $C^n.t \geq E$.

En pratique, lors d'un accident, un observateur n'est jamais soumis à un échelon concentration constant au cours du temps, et il y a donc lieu d'intégrer les apports de chacun des pas de temps pendant lesquels la concentration est supposée constante en calculant :

$$I = \int C(t)^n .dt$$

L'effet se produira si $I \geq E$.

9.2.3.2 Cas de l'ammoniac

Pour ce qui est de la toxicité de l'ammoniac, relativement à la détermination des distances limites des effets significatifs et des effets létaux, l'INERIS a considéré, conformément à la fiche technique "toxicité de l'ammoniac" [45] :

- pour le seuil des effets létaux, un effet de $C^2.t$ établi autour d'un point correspondant à la CL1% (Concentration Létale pour 1% de la population concernée), égale à 6200 ppm pour 30 minutes d'exposition,
- pour le seuil des effets irréversibles, un effet en $C^{3.33}.t$ établi autour d'un point correspondant à 500 ppm pour 30 minutes d'exposition.

9.3 MODELISATION DES RIDEAUX D'EAU PULVERISEE FIXES : APPROCHE RETENUE

Pour modéliser l'influence des rideaux d'eau, l'INERIS a supposé dans une première approche la présence d'une deuxième source ponctuelle d'ammoniac, en lieu et place du rideau d'eau, dont le débit de fuite est diminué du taux d'abattage.

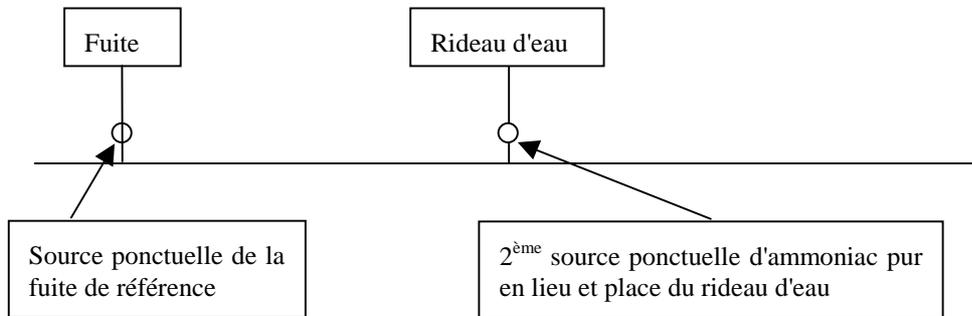


Figure 9 : Approche n°1

Cette approche n'a pas été retenue, car le fait de considérer une seconde source ponctuelle d'ammoniac pur entraîne une dilution importante du jet, s'ajoutant à celle obtenue lors du calcul de dispersion du jet de la première source. La dilution résultante est supérieure à la réalité car la seconde dilution n'a pas de sens physique.

La modélisation retenue pour la deuxième source a consisté, à considérer non plus un rejet pur d'ammoniac mais un mélange ammoniac-air, dont les caractéristiques (vitesse, température) sont celles du nuages générés par la fuite de référence à la distance du rideau d'eau, soit ici 15 mètres. La concentration d'ammoniac est diminuée du taux d'abattage.

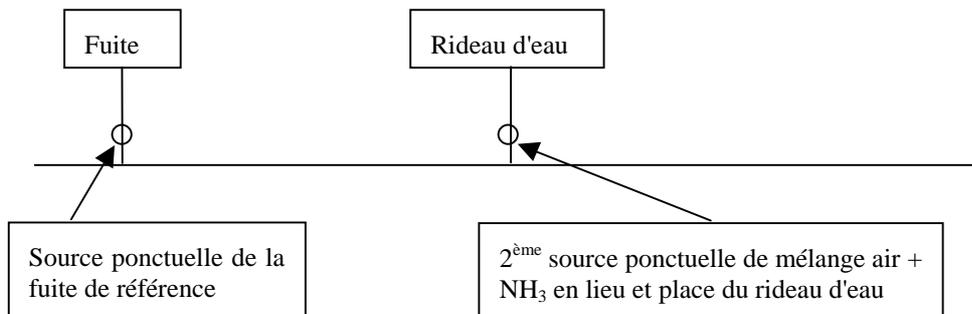


Figure 10 : Approche n°2

9.4 RESULTATS

Les résultats des modélisations de l'INERIS sont présentés synthétiquement dans les tableaux 4 à 6, pour chacun des scénarios décrits aux paragraphes 9.1.1 et 9.1.2. Pour chaque scénario les calculs ont été effectués pour plusieurs durées de mise en service : immédiate, 30 secondes, 3 et 5 minutes.

Ces résultats sont commentés au paragraphe 9.6.

Pour les scénarios de références, l'INERIS obtient :

	Durée de la fuite (s)	d_g (m)	Hauteur du nuage à d_g (m)	Largeur du nuage à d_g (m)	Vitesse du nuage à d_g (m/s)	Distances aux SEL (m)		Distances aux SEI (m)	
						(D,5,15)	(F,3,15)	(D,5,15)	(F,3,15)
1 pouce	3600	4	1	1	20	180	250	540	960
2 pouces	948	7.6	1	1.8	22	230	320	930	1410

Tableau 4 : synthèse des résultats des scénarios de référence

Dans le cas d'un rejet de 1 pouce, l'INERIS obtient les résultats résumés dans le tableau suivant :

Dispositif	Durée de mise en service	Conditions météorologiques	Distances au seuil des effets létaux (m)	Distances au seuil des effets irréversibles (m)
Rejet libre	-	(D,5,15) (F,3,15)	180 250	540 960
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 10 %	P 5 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	180 250	540 960
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 30 %	P 5 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	150 200	450 830
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 60 %	P 30 secondes	(D,5,15) (F,3,15)	100 120	360 590
	3 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	110 140	360 650
	5 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	120 140	410 670

Tableau 5: synthèse des résultats de l'étude paramétrique de l'INERIS dans le cas d'un rejet de 1 pouce

Dans le cas d'un rejet de 2 pouces, l'INERIS obtient les résultats résumés dans le tableau suivant :

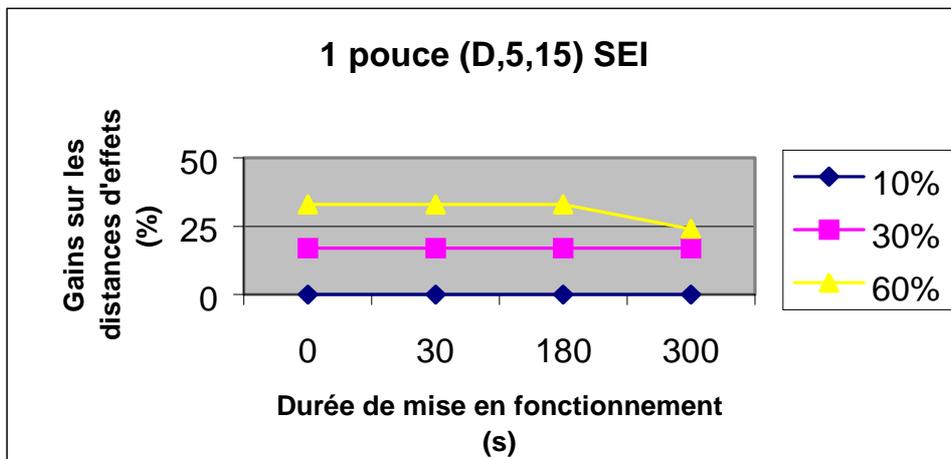
Scénario	Durée de mise en service	Conditions météorologiques	Distances au seuil des effets létaux (m)	Distances au seuil des effets irréversibles (m)
Rejet libre	-	(D,5,15) (F,3,15)	230 320	930 1410
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 10 %	P 30 secondes	(D,5,15) (F,3,15)	220 320	930 1370
	3 P t P 5minutes	(D,5,15) (F,3,15)	230 320	930 1370
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 30 %	P 30 secondes	(D,5,15) (F,3,15)	170 150	800 1200
	3 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	210 180	840 1260
	5 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	230 250	860 1320
Avec rideau d'eau Taux d'abattage 60 %	P 30 secondes	(D,5,15) (F,3,15)	90 90	630 900
	3 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	160 140	750 1080
	5 minutes	(D,5,15) (F,3,15)	200 200	800 1200

Tableau 6 : synthèse des résultats de l'étude paramétrique de l'INERIS dans le cas d'un rejet de 2 pouces

9.5 VISUALISATION GRAPHIQUE DES RESULTATS

Pour chacun des scénarios retenus, les résultats ont été repris sous forme de graphique, ils sont reportés en annexe C. Chaque graphique reprend pour un scénario et une météorologie donnés, pour chaque seuil d'effets considéré, le gain sur les distances d'effets obtenu en fonction de la durée de mise en fonctionnement, pour les 3 taux d'abattage considérés. Les deux graphiques ci-dessous (figures 10 et 11) présentent les gains sur les distances au seuil des effets irréversibles en fonction de la durée de mise en fonctionnement du rideau d'eau pour 3 taux d'abattage.

Ces figures se rapportent aux scénarios de fuite d'ammoniac sur des canalisations de 1 et 2 pouces décrits au paragraphe 9.1 avec une météo (D,5,15).



Figures 11 : graphique présentant l'influence des rideaux d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour différents taux d'abattage

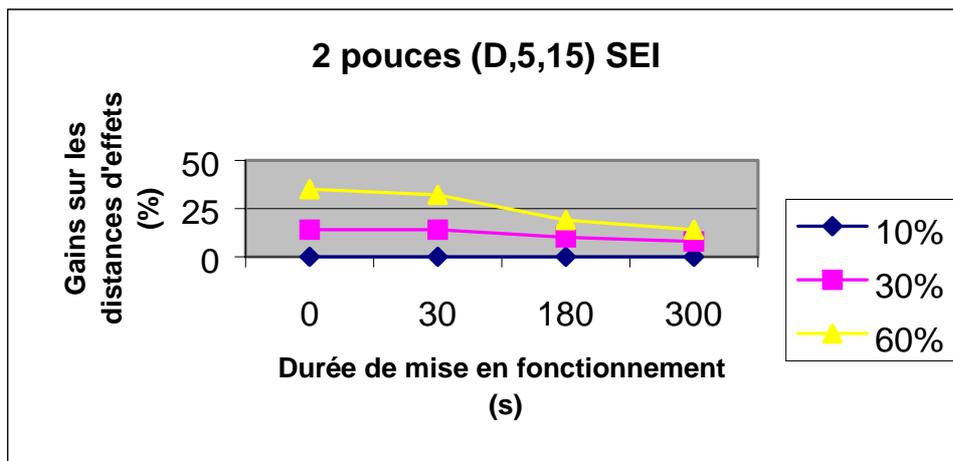


Figure 12 : graphique présentant l'influence des rideaux d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour différents taux d'abattage

9.6 REMARQUES DE L'INERIS

L'INERIS rappelle qu'il suppose que le rideau d'eau fixe utilisé est dimensionné pour le taux d'abattage escompté, en fonction du scénario étudié. Il suppose également que le rideau d'eau est idéalement placé, de telle façon que le jet ne le traverse pas et que le nuage formé par la fuite ne le contourne pas.

Lorsque la mise en action du rideau d'eau est concomitante à la fuite avec un taux d'abatement de 60%, les distances aux seuils des effets létaux sont diminuées d'un facteur 2 environ, et pour les distances au seuil des effets irréversibles d'un facteur 1.5 par rapport aux scénarios de référence, indépendamment des conditions atmosphériques.

Pour le rejet d'ammoniac sur une canalisation de 1 pouce :

- lorsque le taux d'abattage est inférieur ou égal à 30 %, durée de mise en fonctionnement n'a pas ou peu d'influence sur les distances aux seuils des effets létaux et irréversibles par rapport à celles obtenues lors d'un déclenchement instantané du rideau d'eau,
- pour un taux d'abattage de 60 %, l'influence est plus marquée avec une augmentation des distances d'un facteur de l'ordre de 1,2 pour une durée de mise en service de 5 minutes. Il faut noter que ces durées sont relativement courtes comparées à la durée totale du rejet (60 min).

En revanche, pour la fuite d'ammoniac sur une canalisation de 2 pouces, comme la durée du rejet est beaucoup plus courte (16 minutes), l'influence de la durée de mise en action du rideau d'eau sur les distances aux seuils des effets létaux et irréversibles est plus marquée. Les distances d'effets augmentent d'un facteur 1.1 à 1.2 pour un taux d'abattage de 30% et d'un facteur 1.3 à 2.2 pour un taux d'abattage de 60 %, sur une durée de 5 minutes.

9.7 CONCLUSION

Il est essentiel de réduire au minimum la durée de mise en service du rideau d'eau pour avoir un maximum d'efficacité sur la réduction des distances d'effets, ceci d'autant plus que le rejet est court.

Pour obtenir une réduction significative de l'ordre de 40 à 50 % des distances d'effets pour les cas traités dans cette étude (1 et 2 pouces), il faut un taux d'abattage de 60 % et une durée de mise en service inférieure à 30 secondes.

10. CONCLUSION

La finalité de cette étude était de permettre à l'INERIS de mieux connaître les limites d'utilisation des rideaux d'eau comme dispositifs de sécurité vis à vis des rejets accidentels de gaz et vapeurs toxiques.

L'étude identifie successivement :

- les rideaux d'eau pulvérisée fixes et leurs modes de fonctionnement,
- leur efficacité à partir d'une synthèse bibliographique,
- leur sûreté de fonctionnement,
- l'influence de la durée de mise en fonctionnement.

Les principaux résultats obtenus sont :

- Les effets de l'absorption des rideaux d'eau sont significatifs dans les champs proche et lointain du rideau, contrairement aux effets de dilution qui n'apparaissent que dans le champ proche. Le rideau d'eau peut donc se montrer efficace pour les gaz solubles dans l'eau mais peu utile pour ceux qui ne le sont pas ou peu.
- Les rideaux d'eau sont très sensibles à l'hygrométrie, aux conditions atmosphériques et très rapidement inefficaces pour des vitesses de vent supérieures à 5m/s ou pour des températures ambiantes négatives.
- Les rideaux d'eau semblent adaptés pour des scénarios du type petite fuite, dans le cas de gaz solubles dans l'eau. Ils ne semblent pas vraiment utiles dans les cas suivants :
 - pour tous les scénarios de fuite mettant en jeu des gaz peu solubles dans l'eau,
 - pour des scénarios majeurs de fuite importante, car les dimensions d'un rideau d'eau pour un tel scénario se révèlent colossales.
- L'étude paramétrique (sur de l'ammoniac) a montré la réduction des distances aux seuils des effets létaux et irréversibles, dans le cas d'un déclenchement instantané du rideau d'eau, d'un facteur 1.2 environ pour un taux d'abattage de 30 % allant jusqu'à un facteur de 2 pour un taux d'abattage de 60 %. L'importance de la bouffée initiale, dans le processus de réduction des distances d'effets par rideaux d'eau, a également été mis en évidence, et dépend essentiellement :
 - du rapport des durées de mise en service effective du rideau d'eau et de la fuite,
 - du taux d'abattage du rideau d'eau.
- Les codes MARRS et HGSPRAY permettant de calculer l'efficacité des rideaux d'eau fixe ne prennent pas en compte les interactions entre les aérosols du polluant et les gouttes d'eau. Aussi, les résultats obtenus surestiment très vraisemblablement l'efficacité réelle. Aucun code ne traite des rideaux d'eau queue de paon.
- Actuellement, l'Ecole des Mines d'Alès effectue des travaux sur la modélisation de l'efficacité des rideaux d'eau queue de paon (rideau mobile) comme dispositif de sécurité vis à vis de rejets accidentels de gaz toxiques et réalise des essais vraie grandeur. Les premiers résultats montrent la difficulté de mise en œuvre, notamment à cause des conditions météorologiques.

- Les débits d'eau mis en œuvre, même pour des petites fuites de gaz toxiques, sont rapidement importants. Dans le but d'éviter une pollution du sol, tous les effluents doivent être collectés et stockés pour ensuite subir un traitement avant leur rejet dans l'environnement. En conséquence, chaque rideau d'eau doit posséder des équipements capables de stocker et/ou traiter l'eau polluée par le gaz toxique.
- Outre l'investissement pour la conception d'un rideau d'eau fixe qui se révèle très important, la nécessité d'une maintenance lourde afin d'obtenir un rideau "sûr" (au sens de la sûreté de fonctionnement) engage des dépenses conséquentes pour un seul dispositif de sécurité dimensionné pour un scénario et un seul.

Une perspective pour les rideaux d'eau fixes est la combinaison d'une brumisation (très fines gouttelettes) permettant une meilleure absorption du polluant dans un local semi-confiné avec un rideau d'eau sur la face ouverte du local qui permet d'abattre le brouillard pollué obtenu. Seuls des essais en vraie grandeur permettront de conclure sur l'efficacité de cet ensemble.

Une autre solution envisageable est de considérer le confinement de zones pouvant présenter des occurrences de fuite, lorsque c'est réalisable, et de le relier à une tour de lavage. Si l'efficacité théorique d'un tel dispositif est connue et démontrée aujourd'hui, il reste à vérifier sa sûreté de fonctionnement.

La prise en compte de dispositifs de sécurité tels que les solutions présentées ci-dessus peuvent réduire de façon significative les distances d'effets autour des installations mettant en œuvre des produits toxiques.

Il apparaît indispensable d'entreprendre des travaux de recherche pour mieux évaluer les qualités des dispositifs (efficacité, disponibilité) et mieux préciser leurs limites d'utilisation.

11. REFERENCES

L'obtention des documents (cités dans les tableaux ci-après) utilisés pour réaliser cette étude est le résultat de recherche dans les bases Pascal et Chemical Abstracts-Chemical Safety Newbase, renforcée par une recherche sur Internet.

Les mots clés saisis pour la recherche de documentation dans les bases sont "rideau d'eau", "water curtain", "water barrier", "colonne ou tour de lavage", "scrubber", tous croisés avec "gaz" ou "gas". La recherche a fourni 96 références dont seulement un peu moins de la moitié se rapportait au sujet.

Les recherches sur Internet ont été effectuées à l'aide du freeware Copernic. Copernic permet de consulter simultanément 10 moteurs de recherche et annuaires. Tout d'abord une recherche sur le web français avec les mots clés "rideau d'eau", "colonne de lavage", puis une recherche sur tout le web avec les mots clés "water curtain", "scrubber" ont fourni une dizaine de réponses. Les sites recensés par les différents moteurs de recherche et annuaires étaient principalement des sites de fournisseurs, seul un site faisait référence à l'Institut Von Karman.

	Nom_auteur	Titre_article	Date	Edition
1	J.P. LOPEZ	Les rideaux de fluides appliqués au contrôle des rejets accidentels de gaz dangereux : modélisation et dimensionnement - Thèse doctorale	1991	Université Claude Bernard – Lyon I
2	F. GRIOLET	Dimensionnement des rideaux d'eau : Modélisation et applications industrielles - Thèse doctorale	1996	Université Claude Bernard – Lyon I
3	J.P LOPEZ	Les rideaux de fluides appliqués au contrôle des rejets accidentels de gaz dangereux – Synthèse des travaux de recherche	1991	
4	J.P. LOPEZ	Réduction du danger toxique d'un rejet accidentel d'ammoniac à l'aide de rideaux d'eau	1992	Rhône-Poulenc Industrialisation
5	I.T.C. Lyon	Etude de l'efficacité des rideaux d'eau lors du dépotage d'un wagon d'ammoniac	1995	
6	CENTER FOR CHEMICAL PROCESS SAFETY	Guidelines for Postrelease Mitigation Technology in the Chemical Process Industry	1997	Library of Congress Cataloging
7	J.P. LOPEZ, J. BADIN, J. LIETO and R. GROLLIER-BARON	Water spray and steam curtain design : a common research programme	1990	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 3
8	V.M. FTHENAKIS and V. ZAKKAY	A theoretical study of absorption of toxic gases by spraying	1990	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 3
9	K.W. SCHATZ and R/P. KOOPMAN	Water spray mitigation of hydrofluoric acid releases	1990	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 3
10	R.L. PETERSEN and R. DIENER	Vapour barrier assessment programme for delaying and diluting heavier-than-air HF vapour clouds	1990	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 3
11	M.L. GREINER	Water fog applications for ammonia vapor control	1989	AIChE
12	A. BARA et G. DUSSE	Efficacité des rideaux d'eau	1997	Face au risque n°338
13	A. BARA and G. DUSSE	The use of water curtains to protect firemen in case of heavy gas dispersion	1997	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 10, n°3

	Nom_auteur	Titre_article	Date	Edition
14	V.M. FTHENAKIS and D.N. BLEWITT	Recent developments in modelling mitigation of accidental releases of hazardous gases	1995	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 8, n°8
15	K. MOODIE	The use of water spray barriers to disperse spills of heavy gases	1985	Plant/operation progress, vol4, n°4
16	J. Mc QUAID and R.D. FITZPATRICK	Air entrainment by water sprays : strategies for application to the dispersion on gas plumes	1983	J. of Occupational Accidents, 5
17	U. BARTH, S. HARTWIG und W. HEUDERFER	Experimentelle Untersuchungen ueber Wasservorhaenge als technische Massnahme zur Konsequenzminderung bei Stoerfallfreisetzung von schweren Gasen	1988	Chemieingenieurtechnik, vol 60, n°11
18	M. SCHUTZ	Freiraumwaschkraft : konsequente Rauchgasreinigung bei Saarberg	1987	Energie (Muenchen), vol 39, n°1-2
19	A. HODIN	Modélisation du débit à la brèche et du jet généré par une fuite d'ammoniac en phase liquide : état des connaissances et modélisation des rejets diphasiques	1995	E.D.F. Direction de l'équipement – C.L.I.
20	UNION DE INDUSTRIES CHIMIQUES	Dispersion atmosphérique	1995	Chimie Promotion cahier de sécurité n°6
21	TECHNIQUES DE L'INGENIEUR	Réacteurs chimiques Techniques de dépollution des rejets atmosphériques industriels		
22	A.P.S.A.D.	Règles pour les installations de rideaux d'eau (R9)	1971	A.P.S.A.D.
23	G. DROGARIS	Watcur programme for estimating water curtain efficiency in mitigating heavy gas releases	1992	Technical Note, Commission of the European Communities
24	J. MACQUAID and K.MOODIE	The Scope for Reduction of the Hazard of Flammable or Toxic Gas Clouds	1982	H.S.E.
25	V. M. FTHENAKIS, K.W. SHATZ and V. ZAKKAY	Modeling of Water Spraying of field releases of Hydrogen Fluoride	1991	AIChE

	Nom_auteur	Titre_article	Date	Edition
26	SOCIETY OF INTERNATIONAL GAS TANKER & TERMINAL OPERATORS	The controlled dispersion of liquid spill and vapour emission incidents by water spray	1987	S.I.G.T.T.O.
27	V.M. FTHENAKIS and D.N. BLEWITT	Mitigation of hydrofluoric acid releases : simulation of the performance of water spraying systems	1993	J. Loss Prev. Process Ind. , vol 6, n°4
28	NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION	Water spray fixed systems for fire protection	1996	N.F.P.A 15
29	NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION	Standard for the inspection, testing, and maintenance of water based fire protection	1998	N.F.P.A. 25
30	NATIONAL FIRE PROTECTION ASSOCIATION	Water mist fire protection systems	1996	N.F.P.A. 750
31	A.P.S.A.D.	Règles pour les installations d'extinction automatique à eau (R1)	1999	A.P.S.A.D.
32	M. ST GEORGES ET AL.	Fundamental multidisciplinary study of liquid sprays for absorption of pollutant or toxic clouds	1991	Institut von Karman
33	M. ST GEORGES ET AL.	Modelling of the mitigation of hazardous releases by diluting and absorbing fluid curtains	1993	Institut von Karman
34	M. ST GEORGES ET AL.	Modeling of heat transfert in liquid sprays	1994	Institut von Karman
35	F. GRIOLET ET AL.	Mitigation of accidental releases of toxic clouds by reactive fluid curtains : a cooperative european research program	1994	Institut von Karman
36	M. ST GEORGES ET J.M. BUCHLIN	Heat transfert in liquid curtains mitigating pollutant releases	1994	Institut von Karman
37	J.M. BUCHLIN ET E. ALESSANDRI	Numerical simulation of the thermohydrolic behaviour of liquid spray	1997	Institut von Karman
38	D.T. UZNANSKI ET J.M. BUCHLIN	Mitigation of industrial hazards by water spray curtains	1998	Institut von Karman

	Nom_auteur	Titre_article	Date	Edition
39	J. MALET, P. CORIERI, L. ZIMMER, J.M. BUCHLIN	An experimental and numerical study of the mechanical and thermal actions of water spray curtain for toxic cloud mitigation	1999	Institut von Karman
40	CEI 61069	Mesure et commande dans les processus industriels – Appréciation des propriétés d'un système en vue de son évaluation	1991	CEI
41	CEI 61508	Sécurité fonctionnelle des systèmes électriques / électroniques / électroniques programmables relatifs à la sécurité	1998	CEI
42	J.R. THOMERSON, D.E. BILLINGS	Chlorine vapor suppression tests D.O.E Nevada test site	1990	DOW Chem. Comp.
43	P. PERILHON	Développement d'une méthode : MOSAR	1998	
44	R. BOUET	Ammoniac – Essais de dispersion atmosphérique à grande échelle	1999	INERIS
45	SERVICE DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL	Fiches Techniques - Courbes de toxicité aiguë par inhalation	1998	SEI
46	D.P.P.R. – S.E.I.	Guide de la Maîtrise de l'Urbanisation autour des sites industriels à haut risque	1990	SEI
47	O. ISNARD, L. SOULAC, G. DUSSERRE	Numerical simulation of ammonia dispersion around a water curtain	1999	J. Loss Prev. Process Ind. , n°12, 471-477
48	CEI 61511	Functional safety : Safety Instrumented Systems for the process industry sector	1999	CEI
49	D. FULLERINGER	Rapport DES n°380 : évaluation de la sûreté des installations utilisant de l'ammoniac	1999	IPSN

1. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb pages
A	Base de données ARIA du BARPI Accidents ayant nécessité la mise en œuvre de dispositif d'abattage de gaz	11 pages
B	Base de données MARS du Major Accident Hazard Bureau de la Communauté Européenne	60 pages
C	Graphiques présentant le gain d'un rideau d'eau fixe sur les distances d'effets en fonction de sa durée de mise en fonctionnement	4 pages

ANNEXE A

Base de données ARIA du B.A.R.P.I.

Accidents ayant nécessité la mise en oeuvre de dispositif d'abattage de gaz.

Référence n° ed3554

Etude réalisée par le Service de l'environnement industriel
Bureau d'analyse des risques et pollutions industrielles
à partir de la base de données ARIA
Etat des données au 12/01/00

La base de données ARIA, exploitée par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, recense essentiellement les événements accidentels qui ont, ou qui auraient pu porter atteinte à la santé ou la sécurité publiques, l'agriculture, la nature et l'environnement. Pour l'essentiel, ces événements résultent de l'activité d'usines, ateliers, dépôts, chantiers, carrières, élevages, ... et du transport de matières dangereuses. Le recensement des événements accidentels réalisé dans ARIA ne peut être considéré comme exhaustif. Lorsque des statistiques sont fournies, elles portent sur un échantillon de référence composé des accidents pris en compte dans ARIA et survenus en France dans la période du 1er janvier 1992 au 31 décembre 1998.

Nombre d'événements répertoriés : 72

N° 9471 - 25/05/73 69 - PIERRE-BENITE

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, un brouillard sulfurique est émis au niveau d'un stockage comprenant 2 réservoirs de 1 500 t d'oléum à 65 %. La fuite se produit après déformation des toits des réservoirs et rupture d'une tuyauterie d'évent. L'accident a 2 origines : une erreur de branchement lors du dépotage d'un wagon-citerne et une modification du circuit de dégazage. La canalisation de vidange était raccordée à la phase gaz et la colonne d'abattage avait été supprimée et remplacée par un renvoi direct des événements dans les stockages munis d'un pot de respiration.

N° 5007 - 12/10/78 69 - PIERRE-BENITE

24.1 - Industrie chimique de base

Lors du démarrage d'un atelier après un arrêt programmé pour entretien, 2 dégagements gazeux d'acroléine (100 kg au total) se produisent durant quelques mn au niveau de la garde hydraulique d'un réservoir, à 8 m au-dessus du sol. Le rejet incommode des habitants d'une commune voisine, 15 d'entre eux sont hospitalisés. L'accident est dû à l'engorgement d'une colonne de lavage située en aval du réservoir et résulte du non respect d'une consigne d'exploitation. Le nuage de gaz se disperse mal à la suite de conditions météorologiques défavorables. Un effet de panique est noté au niveau de la population. La quantité totale d'acroléine présente dans l'unité est de l'ordre de 5 t. Une association de défense et la municipalité déposent des plaintes.

**N° 6743 - 06/08/81 ALLEMAGNE -
IBBENHUREM-UFFELN**

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une unité d'électrolyse de chlorure alcalin, une fuite de une tonne de chlore environ se produit à la suite d'une corrosion interne sur un tuyauterie entre le condenseur et le réservoir collecteur. La canalisation est aussitôt isolée par fermeture des vannes. Les pompiers de l'usine installent un rideau d'eau pour abattre le nuage toxique. Une personne est blessée. Les tuyauteries seront remplacées tous les 8 ans (au lieu de 10), les examens aux ultra-sons seront pratiqués tous les 2 ans (au lieu de 3-4). Des vannes à fermeture rapide télécommandées sont installées.

N° 5407 - 05/02/82 ETATS UNIS - PORTLAND

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine de production d'engrais, une fuite de 3 t d'ammoniac se produit sur un réservoir de 25 000 t. Cet accident a pour origine une défaillance d'une vanne ou d'une soupape. Des rideaux d'eau sont mis en oeuvre pour contenir le nuage toxique et la population située sous le vent est évacuée dans un rayon de 5 km.

N° 8850 - 08/02/84 ALLEMAGNE - WESSELING

24.1 - Industrie chimique de base

Dans l'isolation du tube de la canalisation de chlore liquéfié reliant le stockage à l'évaporateur, de l'humidité a pénétré, initiant un processus de corrosion et à terme provoquant une fuite. Environ 500 kg de chlore s'échappent par un orifice de 15 mm de diamètre. Les pompiers mettent en place un rideau d'eau la zone de la fuite car la limite de l'usine se trouve à 100 m. Les vannes de la canalisation sont fermées depuis la cuve de stockage de chlore, une détente de pression et une vidange de la conduite sont effectuées. Une personne est blessée. La canalisation est remplacée par une autre non isolée, un réservoir collecteur est installé pour effectuer des vidanges en urgence.

N° 15504 - 08/11/84 SUISSE - GENEVE

24.5 - Fabrication de savons, de parfums et de produits d'entretien

A la suite de la rupture d'un joint en aluminium, 150 kg de brome provenant d'une usine de fabrication de parfums et d'arômes se diffusent dans l'atmosphère de la ville. Cinq employés incommodés sont hospitalisés. Les pompiers équipés de masques à gaz isolent les cuves, les conduites et le réacteur desquels émanent le brome, à l'aide de rideaux d'eau contenant du thiosulfate de sodium. Les gendarmes bloquent le quartier. Le juge d'instruction après son enquête engage aucune poursuite pénale contre les employés ou les responsables de l'usine.

**N° 7275 - 01/12/85 ETATS UNIS -
CATTLETSBURG**

23.2 - Raffinage de pétrole

Dans une unité d'alkylation la rupture d'accouplement d'une pompe provoque une fuite de 38 m³ d'isobutane. Le nuage de gaz se répand dans toute l'unité. Grâce au vent et aux rideaux d'eau mis en place par les pompiers l'explosion est évitée. Le rebouilleur est arrêté et l'unité dépressurisée. En raison du manque d'air et de la mauvaise visibilité offerte par leurs combinaisons autonomes, les secours ont mis plus d'une heure avant de localiser la fuite. La vanne d'isolement ne fonctionnant pas, il leur a fallu réenfoncer l'arbre dans le corps de la pompe. La fuite est finalement contenue au bout de 2 h 30. L'inspection a pu démontrer que la pompe fonctionnait en deça de son désign pour des raisons d'économie d'énergie.

N° 46 - 24/01/88 ITALIE - BUSTO-ARSIZIO

60.1 - Transports ferroviaires

Une fuite de 500 kg d'ammoniac se produit à la suite de la défaillance d'un joint soudé sur une citerne

Nombre d'événements répertoriés : 72

ferroviaire de 43 t en attente de transfert chez un client. L'alerte est donnée par la population voisine. La citerne est envoyée dans une usine voisine (par camion?) où son contenu est transféré. Vingt personnes sont évacuées et l'ensemble des opérations d'intervention s'effectue sous rideau d'eau sans conséquence dommageable.

N° 14379 - 12/07/88 38 - BRIGNOUD

24.1 - Industrie chimique de base

Une légère fuite de 50 litres de chlorure de vinyle monomère se produit au cours du dépotage de 2 wagons. L'avenue attenante aux stockages est coupée. Les services de sécurité mettent en place des rideaux d'eau et arrosent les sphères compte tenu d'un risque d'explosion ou d'incendie. L'incident est maîtrisé au bout de 4 heures.

N° 189 - 21/10/88 ETATS UNIS - PITTSBURG

24.1 - Industrie chimique de base

A la suite du desserrage de la bride de connection d'une soupape de sécurité sur un réacteur, une fuite cause la rupture du disque de rupture de la soupape et le déclenchement d'une alarme sonore. Tous les réacteurs reliés au même réseau de décharge sont stoppés. Le rejet de chlore et d'acide chlorhydrique (900 kg) est traité par une colonne d'abattage et les opérateurs munis d'équipements de protection ressentent la bride défectueuse. Aucune conséquence n'est notée sur l'environnement.

N° 9039 - 07/11/88 ALLEMAGNE - OBERHAUSEN

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, une conduite éclate sur une installation d'absorption moyenne pression (7 bar) en aval d'un condenseur à plaques ; 200 kg de gaz nitreux se dégagent. L'unité est arrêtée, les pompiers de l'usine installent des rideaux d'eau. L'accident qui se produit vers un cordon de soudure, est dû à une nuance d'acier non appropriée.

N° 1520 - 13/04/89 CANADA - MONTREAL - QUEBEC

60.2 - Transports urbains et routiers

A la suite d'un accident lors d'un transport de propane liquéfié, une fuite se produit sur un robinet et soupape de fond de la citerne. Un rideau d'eau est mis en place et 25 habitations proches sont évacuées (50 personnes).

N° 801 - 08/07/89 ALLEMAGNE - MANNHEIM

23.2 - Raffinage de pétrole

Dans une raffinerie, les alimentations en produit et en énergie s'interrompent automatiquement à la suite

d'une panne de courant, permettant ainsi le refroidissement des installations. Un feu se déclare 30 mn plus tard en sortie du réacteur de l'unité de désalkylation après une fuite due à la rupture d'un équipement liée à un défaut de matériau. Le volume de produit combustible est limité en isolant des sections de l'installation et les unités proches sont protégées par un rideau d'eau. L'incendie est maîtrisé en 1 h par le personnel posté aidé des pompiers internes et de pompiers professionnels appelés en renfort. Les eaux d'extinction sont collectées dans un bac et éliminées. Les dommages très importants sont compris entre 2 et 5 millions de DM.

N° 5449 - 21/09/89 ETATS UNIS - PAWTUCKET

28.7 - Fabrication d'autres ouvrages en métaux

Une fuite de 120 kg d'ammoniac se produit durant 2 h dans une orfèvrerie, à la suite de la défaillance d'un joint sur un piquage d'un appareil de mesure. Des rideaux d'eau sont mis en oeuvre pour abattre le gaz toxique. Les plans d'urgence interne et externe sont activés ; 100 personnes sont évacuées durant 1 journée.

N° 15758 - 28/09/89 - BRIGNOUD

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, un incident électrique entraîne l'arrêt brutal d'un atelier de polymérisation de CMV. Une soupape s'ouvre sur l'un des autoclaves et un rejet de CMV se produit à l'atmosphère. Les pompiers mettent en place des rideaux d'eaux. Une rue proche est interdite à la circulation durant 1 h. Aucune victime n'est à déplorer.

N° 6806 - 17/10/89 ALLEMAGNE - MINDEN

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine produisant de l'alkyloxyphénylacétonitrile, une fuite d'acide chlorhydrique (utilisé dans les réactions de méthylation) a lieu dans un local confiné lors du raccordement d'un conteneur de 500 l. La vanne du réservoir ne peut être fermée rapidement et le récipient se vide à 80 %. L'HCl se répand dans le bâtiment et 60 kg de gaz sont émis à l'atmosphère par une porte laissée ouverte. Le reste est neutralisé par l'unité d'absorption du local. Les pompiers arrosent le local et installent un rideau d'eau. L'accident est dû à la rupture du flexible de raccordement endommagé intérieurement. Le poste est modifié (vanne rupture flexible, fermeture automatique et intégration au contrôle/commande de la porte lors d'un raccordement).

N° 1884 - 22/04/90 69 - PIERRE-BENITE

24.1 - Industrie chimique de base

A la suite d'une coupure d'électricité provoquée par la

Nombre d'événements répertoriés : 72

foudre, une surpression se produit dans une unité de production de FORANE. Un nuage toxique se forme. Des rideaux d'eau rapidement mis en place freinent la dispersion du nuage tout en entraînant la formation d'un important brouillard. Les pompiers externes n'ont pas à intervenir.

N° 2182 - 28/08/90 55 - VERDUN

15.1 - Industrie des viandes

Une fuite d'ammoniac se produit sur l'installation de réfrigération d'un établissement conditionnant des volailles. Lors d'une ronde, le gardien de nuit incommodé par de fortes odeurs d'ammoniac donne l'alerte. Une quinzaine de pompiers interviennent durant 2 h pour neutraliser le brouillard toxique (ventilateur et rideau d'eau), localiser l'origine de la fuite, due à la perforation par corrosion d'une canalisation, et fermer une vanne d'alimentation.

N° 5006 - 06/03/91 ETATS UNIS - CORPUS CHRISTI

23.2 - Raffinage de pétrole

Une fuite d'acide fluorhydrique survient dans l'unité d'alkylation d'une raffinerie de pétrole. La fuite serait due à la défaillance d'une pompe. L'accident fait 2 morts et 5 blessés, dont un grièvement, parmi les employés. Le sinistre nécessite l'intervention d'une compagnie de pompiers privée avec mise en place de rideaux d'eau.

N° 8645 - 12/03/91 ETATS UNIS - SEADRIFT

24.1 - Industrie chimique de base

Une explosion suivie d'incendies se produisent dans l'unité de fabrication de l'éthylène glycol. La colonne de raffinage de l'éthylène-oxyde, l'unité de l'ether glycol et celle de cogénération sont détruites ou endommagées. Des piperacks, contenant du méthane et autres produits, se rompent par impact des débris de l'explosion. Les systèmes d'arrosage sont mis hors service notamment à la suite de la destruction de l'unité d'air comprimé. L'installation est mise hors service pour au moins 1 an. Les pertes sont estimées à 60M\$ (300MF) et les dégâts à 80 M\$ (400MF).

N° 3431 - 20/06/91 13 - PORT-DE-BOUC

24.1 - Industrie chimique de base

Une fuite de 20 kg de chlore se produit sur une installation d'évaporation. Des rideaux d'eau permettent de confiner sur le site le nuage toxique qui se forme.

N° 5812 - 28/07/91 ALLEMAGNE - FRANCFORT

24.4 - Industrie pharmaceutique

Lors de la phosgénation d'un acide aliphatique à

110°C en procédé discontinu, la réaction chimique s'emballé et provoque une émission à l'atmosphère de 25 kg d'ammoniac contenant quelques ppm de phosgène. L'emballement de la réaction s'explique par une addition de phosgène trop rapide, due à un défaut d'affichage de l'appareil de mesure. Le plan d'urgence interne est déclenché : confinement du bâtiment concerné, ventilation de l'atmosphère interne et neutralisation par passage au travers d'une colonne de neutralisation à la soude, mise en place de rideaux d'eau à l'extérieur pour contenir et abattre les émissions toxiques éventuelles. On déplore 4 personnes intoxiquées parmi le personnel.

N° 5294 - 06/11/91 ALLEMAGNE - WILHELMSBURG

YY.0 - Activité indéterminée

Une fuite de 1,2 t d'ammoniac se produit sur une installation de réfrigération, à la suite du redémarrage en local d'un compresseur alors qu'une procédure d'arrêt est lancée depuis une salle de contrôle. Six personnes sont intoxiquées. Des rideaux d'eau sont mis en place pour abattre le nuage et permettre la fermeture des vannes de l'installation.

N° 4985 - 26/11/91 ALLEMAGNE - MINDEN

24.1 - Industrie chimique de base

Dans un bâtiment abritant des stockages en petit vrac sous pression (620 kg, 25-30 bar), une fuite de 60 kg d'acide chlorhydrique gazeux se produit à la suite de la défaillance d'une vanne ouverte depuis l'extérieur du local. La colonne d'abattage à l'eau du bâtiment est insuffisante pour neutraliser la quantité émise et une partie du gaz toxique, rejetée à l'atmosphère, dérive hors du site ; 4 personnes sont intoxiquées. Le service sécurité interne et des pompiers extérieurs mettent en place des rideaux d'eau. La population est alertée par haut-parleurs et des entreprises voisines par téléphone. La capacité de neutralisation de la tour sera doublée, une procédure d'arrêt d'urgence est écrite, des vannes sont verrouillées par goupille et chaîne.

N° 3906 - 01/06/92 93 - LA COURNEUVE

24.1 - Industrie chimique de base

A la suite d'une fausse manoeuvre sur un chariot élévateur, une fuite se produit lors du remplissage d'un réservoir mobile d'oxygène liquide. Le nuage est confiné par les pompiers qui créent un rideau d'eau.

N° 3686 - 10/06/92 57 - MARIENAU

24.1 - Industrie chimique de base

Une fuite se produit sur une colonne de brai (dérivé du goudron utilisée dans la fabrication d'électrodes pour la sidérurgie et l'industrie de l'aluminium). Un panache de vapeur s'échappe d'une tuyauterie à la suite de

Nombre d'événements répertoriés : 72

défaillance d'une vanne. L'opérateur déclenche une alerte. L'alimentation de la colonne est interrompue et un important dispositif d'arrosage permet de maîtriser l'incident avant l'arrivée des pompiers.

N° 9184 - 11/08/92 ALLEMAGNE - LEVERKUSEN

24.1 - Industrie chimique de base

Sur une conduite de transfert de gaz entre un récipient collecteur et un réservoir de stockage pour expédition d'oléum, une bride non étanche est à l'origine d'une fuite d'environ 2,5 kg d'oléum. Celle-ci est décelée visuellement et l'installation est immédiatement arrêtée. Les pompiers de l'usine sont informés et l'établissement est évacué. Le nuage toxique est neutralisé à l'aide d'un rideau d'eau.

N° 5796 - 22/10/92 ALLEMAGNE - LEVERKUSEN

24.1 - Industrie chimique de base

Lors du démarrage d'une fabrication de nitrite de méthyle, du produit s'échappe durant 15 mn du réacteur par une vanne laissée entrouverte sur une conduite de soutirage et rejoint le réseau d'égout. Trois employés du laboratoire de contrôle de la station d'épuration sont incommodés par les vapeurs émanant des produits surnageants en provenance de l'atelier de fabrication de benzotriazole concerné. Le plan d'urgence interne est déclenché. Des rideaux d'eau sont installés pour abattre les vapeurs. A la suite de l'accident, les équipements de surveillance de la qualité de l'air dans le laboratoire sont renforcés et équipés d'une alarme.

N° 4483 - 12/05/93 SUISSE - BALE

24.1 - Industrie chimique de base

A la suite de la rupture d'une canalisation, de faibles quantités de phosgène et des vapeurs d'acide chlorhydrique sont émises dans le bâtiment d'une usine où sont fabriqués des produits intermédiaires pour colorants. Les pompiers essaient de neutraliser ou de réduire la dispersion des produits à l'aide de rideaux d'eau. Le dégagement de vapeurs est limité au périmètre de l'usine.

N° 4632 - 01/07/93 69 - PIERRE-BENITE

24.1 - Industrie chimique de base

Un tube de quartz qui vient d'être remplacé dans une unité de fabrication de forane (pyroforane) éclate lors des opérations de redémarrage des installations. L'incident se produit, à 640 °C, lors de la phase d'introduction du brome dans le forane. Un rideau d'eau se déclenche en moins de 1 mn. L'émission de brome, estimée à 5 kg, est limitée à l'établissement.

N° 4634 - 17/07/93 69 - PIERRE-BENITE

24.1 - Industrie chimique de base

Dans un atelier de fabrication de FORANE, une colonne d'équeutage se rompt. L'arrêt d'urgence est déclenché et un rideau d'eau est mis en service. En 1 mn, 75 kg de produit (15 kg d'acide chlorhydrique / fluorhydrique et 60 kg de produits organiques) sont émis. Le nuage toxique formé reste circonscrit dans les limites de l'établissement. L'accident a pour origine un défaut de soudure sur la plaque tubulaire du condenseur. Une entrée d'eau parasite dans le procédé a provoqué une corrosion de la colonnes et des tubes du condenseur.

N° 454 - 23/12/93 69 - NEUVILLE-SUR-SAONE

24.4 - Industrie pharmaceutique

Dans une usine pharmaceutique, une fuite se produit sur l'une des 2 soupapes tarées à 20 b d'un réservoir confiné de 41 t d'ammoniac. La soupape venait d'être changée. Le rejet, dû à la défaillance par vieillissement d'un joint, déclenche une alarme gaz et la mise en service d'un rideau d'eau. Méconnaissant l'ensemble du dispositif, les intervenants ne peuvent fermer totalement la vanne manuelle en amont de la soupape. Celle-ci est en effet conjuguée à une autre vanne, incomplètement ouverte, située sur la 2ème soupape. L'installation est alors placée sous surveillance et 100 kg d'ammoniac sont émis durant plus de 2 jours jusqu'à ce que la pression dans le réservoir redescende à 4 b (temp. ext. de - 2 °C).

N° 10343 - 16/03/94 ALLEMAGNE - FRANCFORT SUR LE MAIN

24.6 - Fabrication d'autres produits chimiques

Dans une usine produisant des composés organiques halogénés, des travaux sur la colonne de lavage à la soude de l'installation de production et sur le réacteur sont programmés. Pour la 1e intervention, l'aspiration d'air dans l'installation est réduite, un mélange air-tétrafluorure d'éthane (forane R134a) se constitue dans le récepteur du mélange issu de l'installation de synthèse. Une partie de produit fini en principe non pollué est utilisée pour éliminer par rinçage des traces d'acide dans le réacteur avant réparation. Le mélange s'enflamme sur le réchauffeur. L'installation est arrêtée et les pompiers installent des rideaux d'eau. Il y a des dommages à l'intérieur et à l'extérieur de l'établissement mais ni victime ni impact sur l'environnement.

N° 5160 - 18/04/94 54 - TOUL

51.5 - Commerce de gros de produits intermédiaires non agricoles

A la suite d'une erreur de manipulation, 400 l d'acide nitrique sont déversés dans une cuve de 30.000 l contenant 15 000 l d'acide sulfurique. L'acide nitrique ronge la paroi de la cuve et provoque le rejet à

Nombre d'événements répertoriés : 72

l'atmosphère d'un épais nuage jaune-orangé. Les pompiers neutralisent l'acide au moyen de lessive de soude et tentent de limiter l'émission de fumée par la mise en place d'un rideau d'eau ; 120 employés d'une usine située sur le passage du nuage sont évacués par sécurité durant 2 h.

N° 5292 - 02/06/94 40 - DAX

15.1 - Industrie des viandes

Dans une ancienne conserverie peu utilisée depuis 5 ou 6 ans, vide et en cours de rénovation, une fuite de quelques litres d'ammoniac se produit lors du démantèlement d'une installation de réfrigération, à l'arrêt et non vidangée. Trois ouvriers sectionnent une canalisation de transfert d'ammoniac, remarquent, mais ne signalent pas une fuite du produit, et s'absentent pour déjeuner. Des passants alarmés par des odeurs préviennent les pompiers qui établissent un rideau d'eau et répandent de la sciure acide de résineux pour absorber et neutraliser l'ammoniac (le pH de cette résine ne sera pas modifié). A leur retour, les 3 ouvriers sont hospitalisés quelques heures pour un examen. L'accident n'aura aucune autre conséquence sur l'environnement.

N° 5872 - 25/07/94 38 - ROUSSILLON

24.1 - Industrie chimique de base

Une fuite d'acide nitrique se produit sur 2 wagons en cours de chargement. Ces derniers venaient de subir une transformation dans un atelier spécialisé agréé par la SNCF. A la suite d'une erreur dans le choix du métal (monel au lieu d'inox) et d'une corrosion très rapide des brides de fond, 116 t d'acide se sont déversés sur le sol. Après arrosage et mise en oeuvre d'un rideau d'eau, l'acide collecté sur l'aire de chargement a été dirigé vers le bassin d'urgence de l'usine.

**N° 12977 - 03/08/94 ALLEMAGNE -
FRANCFORT**

YY.0 - Activité indéterminée

Dans une installation de réfrigération équipée d'un turbocompresseur, une tubulure non isolée par un tampon plein est enlevée par un intervenant extérieur effectuant des travaux de maintenance. La fuite d'ammoniac qui intoxique l'ouvrier et 2 employés de l'usine, est stoppée en fermant une vanne. Un rideau d'eau permet d'abattre le nuage d'ammoniac. Les dommages sont limités et aucune conséquence n'est notée sur l'environnement. Les procédures et consignes destinées aux intervenants extérieurs sont modifiées.

N° 5822 - 21/08/94 67 - BISCHEIM

24.3 - Fabrication de peintures et vernis

Chez un fabricant / distributeur de produits chimiques,

une fuite de 30 l d'acide chlorhydrique en solution à 34 % a lieu au niveau d'une vanne en point bas d'un conteneur de 1 t. Un riverain remarque des fumerolles blanches se formant lors du contact du produit avec l'humidité de l'air et alerte les pompiers. Equipés de scaphandres, ces derniers mettent en place un périmètre de sécurité et un rideau d'eau. La fuite est neutralisée avec du carbonate de sodium et l'acide est transvasé dans un autre réservoir identique. L'intervention dure 2 h ; aucune autre conséquence sur l'environnement n'est notée. Aucun cache ne protège la vanne d'un éventuel acte de malveillance. Rempli d'eau le lendemain, le réservoir ne fuit plus (vanne resserrée le soir ?).

N° 5845 - 06/09/94 69 - VENISSIEUX

60.2 - Transports urbains et routiers

Plusieurs litres d'une solution contenant 30 % de formol s'échappent de 2 bidons transportés dans un camion. Constatant des écoulements au niveau d'une ridelle, le chauffeur arrête son véhicule. Quelques minutes plus tard, les premiers intervenants sont victimes de brûlures superficielles provoquées par les émanations du produit. Des témoins de la scène ressentent également de vives irritations aux yeux, au nez et à la gorge. Un périmètre de sécurité est mis en place. Les secours, équipés d'appareils respiratoires et de tenues étanches abattent les vapeurs à l'aide d'un rideau d'eau et transvasent le produit dans un fût. Un coup de frein brutal semble être à l'origine de l'incident : 2 bidons se seraient ouverts après s'être violemment entrechoqués.

N° 8144 - 20/02/95 BELGIQUE - GAND

24.1 - Industrie chimique de base

Une explosion survient en fin de soutirage par le ciel gazeux d'une citerne ferroviaire de chlore contenant encore 100 à 200 kg de Cl₂. Elle est due à la présence de trichlorure d'azote présent dans la phase liquide et à sa concentration progressive. La pompe fuit, 150 kg de Cl₂ s'échappe. La partie inférieure du wagon est déformée et fissurée. Les détecteurs mettent les alarmes en marche et les rideaux d'eau sont déclenchés. A 250 m, la concentration de Cl₂ n'est que de 0,2 ppm ; la population voisine n'est pas évacuée. Le plan d'urgence est déclenché et les circulations fluviale et routière sont arrêtées. L'intervention mobilise 100 hommes pendant 4 h. Il n'y a ni victime ni incidence sur l'environnement. Le wagon est vidangé sous inertage d'azote.

N° 6657 - 10/03/95 33 - BASSENS

90.0 - Assainissement, voirie et gestion des déchets

Dans une usine de retraitement de déchets industriels, des émanations se produisent lors du transvasement de fûts de 30 l d'acide nitrique résiduels dans une cuve de traitement contenant un reste de limaille de fer provenant de bains de

Nombre d'événements répertoriés : 72

galvanisation. Le personnel maîtrise la situation avant l'arrivée des pompiers en mettant en place un rideau d'eau pour abattre les fumées rousses se dégageant de la cuve et en diluant l'acide en réaction dans la cuve. Quelques dommages sont relevés au niveau des tubulures en plastique de la cuve.

**N° 10318 - 20/04/95 ALLEMAGNE -
IBBENBUREN**

24.1 - Industrie chimique de base

Bien que révisée peu de temps auparavant, la régulation de niveau d'un évaporateur à froid de chlore ne fonctionne plus et le récipient est surempli lors de sa remise en service. Le chlore liquide envahit les conduites de chlore gazeux. Il se refroidit par évaporation partielle. Cela provoque la formation de chlorhydrate qui colmate partiellement l'installation d'absorption de chlore; 96 kg de gaz se répandent alors dans 2 bâtiments. Un ouvrier est incommodé. Des riverains sous le vent se plaignent des odeurs. Les pompiers mettent en place des rideaux d'eau. Des champs de céréales voisins sont affectés. Le contrôle du niveau de l'évaporateur est amélioré (niveau multiple et redondant).

N° 10320 - 05/05/95 ALLEMAGNE - SCHWERIN

15.9 - Industrie des boissons

Dans une brasserie, des ouvriers vident un condenseur de gaz carbonique de l'ammoniac (fluide de réfrigération) avant de démonter le réservoir de CO2 en toute sécurité. La procédure suivie est incorrecte, de l'ammoniac remplit une conduite supposée vide à la suite d'une soupape non étanche (trou submillimétrique). Lors du démontage de la canalisation sans contrôle ultime, 10 kg de NH3 sont émis à l'atmosphère. Les travaux sont arrêtés et l'alerte est donnée. Les pompiers utilisent des rideaux d'eau et obturent provisoirement la fuite. Après réparations et contrôles, les travaux sont menés à leur terme et l'installation est remise en marche. Aucun blessé n'est à déplorer et l'environnement n'est pas atteint.

N° 7182 - 09/07/95 01 - SAINT-VULBAS

24.5 - Fabrication de savons, de parfums et de produits d'entretien

Sur une aire extérieure non abritée, 150 fûts en plastique de 20 kg de poudre de dichloroisocyanurate de sodium, produit utilisé pour fabriquer des lessives, thermosensible à partir de 95 °C et issue d'un dépoussiéreur gonflent sous l'action du soleil. Les secours éloignent un fût qui fume et le noie. Alors que la température des autres fûts est abaissée par arrosage à l'aide d'une lance à incendie, les couvercles de 2 d'entre eux explosent (entrée d'eau). Deux rideaux d'eau sont installés. De faibles émissions de chlore et d'acide chlorhydrique sont constatées. Les fûts seront incinérés par une

entreprise extérieure spécialisée. L'environnement n'est pas atteint. La présence d'une substance oxydante parasite dans les fûts est soupçonnée.

N° 7305 - 13/07/95 24 - GARDONNE

51.1 - Intermédiaires du commerce de gros

Lors du démantèlement d'une installation de réfrigération dans un entrepôt frigorifique, une canalisation non purgée (raccordée à un réservoir de 3 000 l) contenant de l'ammoniac est coupée. Une CMIC intervient et un périmètre de sécurité est mis en place. Des riverains sont évacués. Un rideau d'eau est utilisé pour abattre le nuage toxique. L'émission d'ammoniac est évaluée à 50 Kg. Les dommages matériels sont évalués à 50 KF, l'intervention à 10 KF et la mise en sécurité du site à 30 KF.

N° 14443 - 29/07/95 - WARKS

YY.0 - Activité indéterminée

Un incendie survient sur un réservoir de propane et entraîne un dégagement de vapeurs. Un rideau d'eau est mis en place pour éviter une explosion du réservoir. Un employé est légèrement blessé et les 150 employés sont évacués. L'usine est détruite. Une enquête est en cours.

N° 10285 - 16/08/95 ALLEMAGNE - NUNCHRITZ

24.6 - Fabrication d'autres produits chimiques

Dans une usine chimique, une colonne de distillation de chlorosilanes est arrêtée à cause d'une arrivée d'eau par un trou dû à la corrosion (revêtement polymère endommagé). Du gaz chlorhydrique est rejeté en petite quantité. Toutes les installations sont arrêtées pour réparation. Les circuits d'eau de chauffage et de refroidissement sont vidés. Au cours de cette opération, un organe de fermeture sur le circuit de retour d'eau fuit, engendrant un rejet de quelques dizaines de kg de HCl au-delà de l'établissement. La population voisine est alertée et des rideaux d'eau sont mis en oeuvre après obturation du réseau d'égout. L'acide est récupéré. Les échangeurs sont examinés et de nouvelles modalités de contrôle sont définies (périodicité de 1 an).

N° 7559 - 18/10/95 68 - THANN

24.1 - Industrie chimique de base

Une fuite de chlore liquide (8 b) a lieu sur un liquéfacteur. Les opérateurs interviennent mais ne peuvent la maîtriser rapidement car une vanne d'isolement n'est pas étanche. Le POI est déclenché. Un rideau d'eau est mis en service. Compte tenu des conditions météorologiques, l'exploitant actionne par précaution une sirène d'alarme sur la commune voisine. Les services médicaux examinent 3 employés et 3 riverains présentant des brûlures cutanées ou des présomptions d'inhalation de Cl2. La fuite est due à

Nombre d'événements répertoriés : 72

une corrosion (brèche de 5 mm). Evaluée à 50 kg de Cl₂ en 20 mn, elle est maîtrisée 1h après le début de l'incident. Les installations doivent être prochainement confinées. De nombreuses imperfections sont relevées lors de la mise en oeuvre du PPI.

concernée de l'installation est cloisonnée, dépressurisée et vidée. Les pompiers piègent par rideau d'eau le butadiène qui se dégage encore de la fissure et assure l'étanchéité par des joints cylindriques.

**N° 8222 - 23/02/96 76 -
SOTTEVILLE-LES-ROUEN**

60.1 - Transports ferroviaires

Dans une gare de triage, 2 employés décèlent une légère fuite d'ammoniac sur un wagon. Les pompiers mettent en place un périmètre de sécurité de 300 m et un rideau d'eau ; l'alimentation électrique des caténaires est coupée. Une CMIC localise la fuite au niveau d'une bride de serrage. La citerne ferroviaire n'est pas réparée sur place mais transférée dans une usine voisine habituée à manipuler l'ammoniac. Le joint de la bride est remplacé. Le trafic ferroviaire est rétabli une heure plus tard.

**N° 8337 - 21/03/96 34 -
SAINT-MARTIN-DE-LONDRES**

15.8 - Autres industries alimentaires

Dans une biscotterie de 1 500 m², un incendie se déclare dans un stockage d'emballages en carton situé à environ 60 m de réservoirs de GPL. Les pompiers protègent ces réservoirs à l'aide d'un rideau d'eau, le stockage ne subira aucun dommage.

N° 8313 - 27/03/96 69 - SAINT-FONS

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine, un bac de chlorure de dichloroacétylène émet un rejet contenant de l'acide chlorhydrique. Le POI est déclenché, 2 usines se confinent et une rue est fermée. Les secours internes et les pompiers interviennent rapidement. Un rideau d'eau contient le nuage toxique. Des prélèvements d'air en limite du site montrent l'absence de risque pour les riverains. La situation redevient normale 2 h plus tard. Lors du remplissage d'un bac, 3 t de diméthylformamide débordent et se déversent, par un collecteur des événements commun, dans le bac de chlorure situé dans la même rétention. L'accident est dû à une mauvaise affectation du bac (produits incompatibles), à un capteur de niveau défaillant non réparé et à une mauvaise information entre opérateurs.

N° 14653 - 22/04/96 ALLEMAGNE - MANNHEIM

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, à la suite d'une fissure de 30 cm sur un tuyau, en raison de la pression extrême due à une réaction de polymérisation, 1,5 t de butadiène se dégagent d'une installation de fabrication. Un dispositif de détection de gaz détecte immédiatement la fuite, signalée au poste de mesurage. L'installation est hors service et la partie

N° 9186 - 25/04/96 68 - THANN

24.1 - Industrie chimique de base

Lors du redémarrage d'une unité de tétrachlorure de titane, la défaillance d'un thermocouple sur un réacteur d'attaque du minerai par le chlore gazeux en présence de coke est à l'origine de la non-consommation totale du chlore admis. L'admission de chlore est stoppée mais la purge à l'air (procédure d'arrêt d'urgence) est trop rapide. Les tours d'abattage de la chaîne de traitement des gaz de queue n'arrivent pas à traiter la totalité du chlore contenu dans ces gaz ; sont rejetés par 15 à 20 kg de chlore dans la cheminée de l'atelier durant 43 mn avec apparition d'odeurs dans le quartier. A la suite de cet incident, la connaissance de la température du mélange réactionnel et la capacité de traitement des gaz de queue seront être améliorées.

N° 8661 - 30/04/96 29 - BREST

63.1 - Manutention et entreposage

En créant un puit pour traiter une pollution d'eaux souterraines, sur le site d'un groupement pétrolier, une foreuse perce une ancienne canalisation de 6 pouces mal positionnée sur les plans, colmatée du côté du réservoir qu'elle desservait, mais toujours raccordée à la pomperie ; 18 m³ de supercarburant se répandent sur 500 m² et s'infiltrent dans le sol. La police établit un périmètre de sécurité. Les égoûts sont obturés. Des rideaux d'eau sont mis en place. Les secours neutralisent les hydrocarbures à l'aide de 2 grosses lances à mousse. Une entreprise spécialisée récupère les produits. Le dépôt est fermé pendant 1 semaine.

N° 10400 - 12/07/96 13 - BERRE-L'ETANG

23.2 - Raffinage de pétrole

Dans la pomperie du craqueur à lit fluidisé (FCCD) d'une raffinerie, une fuite d'hydrocarbures légers (essences, C₄, C₅) a lieu sur la ligne de reflux d'un absorbeur (DN 100, 25 bar et 40° C) en aval d'un piquage d'injection d'eau surchauffée (DN 25, 40 bar, 120°C). De l'hydrogène sulfuré est détecté. Les structures voisines givent. La pompe de circulation du reflux est arrêtée et isolée en fermant des vannes. Une lance incendie et un rideau d'eau sont utilisés. En 7 mn, 500 kg d'hydrocarbures ont été rejetés. La canalisation défaillante qui révèle une importante corrosion acide et la présence de blisterring, est changée. Les autres canalisations sont vérifiées. Le coût des réparations est de 15 kF. La perte de production s'élève à 60 kF.

Nombre d'événements répertoriés : 72

N° 9555 - 17/07/96 ROYAUME UNI - KNOTTINGLEY

24.7 - Fabrication de fibres artificielles ou synthétiques

Dans une unité de stockage de SO₃ d'une usine de fabrication de produits chimiques organiques, un brouillard sulfurique est émis d'un réservoir de purge (capacité 52t). Les plans de secours interne et externe sont activés. 30 unités de pompiers (150 hommes) interviennent durant 4h. Ces derniers installent notamment un rideau d'eau. L'émission de H₂SO₄ a pour origine le nettoyage au jet d'eau du réservoir sans vérification préalable de sa vidange totale. Le responsable de l'unité est brûlé aux mains en tentant de retirer le jet d'eau et de limiter ainsi les conséquences de son erreur. 10 personnes extérieures à l'usine souffrant d'irritations (yeux et voies respiratoires) sont hospitalisées. La quantité de SO₃ réagissante est estimée à 1 600 t.

N° 15014 - 19/07/96 ETATS UNIS - SARNIA

23.2 - Raffinage de pétrole

Dans une raffinerie, un incendie détruit un des réservoirs de pétrole. Les pompiers maîtrisent l'incendie et protègent avec un rideau d'eau les autres réservoirs. Aucun blessé n'est à déplorer.

N° 14675 - 19/08/96 ALLEMAGNE - NEU-ULM

92.6 - Activités liées au sport

Une fuite de 2 à 500 kg d'ammoniac a lieu dans une patinoire. Les pompiers arrêtent l'installation et abattent le nuage d'NH₃ avec des rideaux d'eau. La police et les employés municipaux évacuent les visiteurs, bloquent l'accès à l'édifice et informent la population ; 51 personnes sont intoxiquées (43 subissent un traitement ambulatoire et 8 un traitement clinique). L'installation de réfrigération dispose d'un compresseur constitué de 8 cylindres dans 4 chambres de compression. Dans les chambres inférieures gauche et droite, le joint d'étanchéité cylindre / tête de cylindre détérioré était partiellement sorti. Les contrôles (étanchéités, niveaux, températures, etc.) sont renforcés. Des disjoncteurs de sécurité sont installés à l'extérieur.

N° 12293 - 26/11/96 13 - FOS-SUR-MER

24.1 - Industrie chimique de base

Lors du démarrage d'une pompe sur des réservoirs dans une usine chimique, 200 kg de chlore liquide s'échappent des gardes des ventilateurs d'effluents gazeux en amont des colonnes de neutralisation. L'unité est mise en sécurité. Le POI est déclenché. Les pompiers établissent des rideaux d'eau. Un intervenant extérieur, intoxiqué sous le vent (10 m/s) à 30 m des installations, est hospitalisé 3 jours, 5 personnes sont incommodées à 2,5 km hors de

l'usine. Des vannes étaient mal positionnées (sectionnement fermé/dégazage ouvert) après remplacement d'une canalisation. Les procédures sont améliorées (travaux) et rappelées aux opérateurs et à l'encadrement (contrôles à effectuer, etc.). Les pièges à Cl₂ sont dotés de niveaux. Un autre piège est installé.

N° 11051 - 02/04/97 13 - MIRAMAS

60.1 - Transports ferroviaires

Une fuite de propane se produit sur un wagon-citerne en gare de triage. Le trafic ferroviaire est interrompu. Un périmètre de sécurité est mis en place. Les secours mettent en place un rideau d'eau.

N° 14780 - 30/06/97 ALLEMAGNE - DORMAGEN

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, une conduite de dinitrotoluol explose dans le réacteur d'hydrogénation dans la zone de ramification de 2 tubes d'entrée plongés dans un réacteur suivi d'un dégagement de tolylène-amine, d'eau, de catalyseur et d'hydrogène dans l'atmosphère. Les pompiers de l'usine posent des rideaux d'eau pour piéger le mélange gaz/produit. Les bouches d'égout sont bouchées. La majeure partie de tolylène-amine s'est déposé sur le sol, sur les appareils et les immeubles. Les 270 voitures des employés sont contaminées et des traces de produit sont retrouvées à 250 m autour de l'installation. Les surfaces chargées sont déblayées en accord avec les autorités. Aucune victime n'est à déplorer. La formation d'un dépôt est à l'origine du sinistre.

N° 11445 - 04/07/97 76 - GRAND-COURONNE

15.4 - Industrie des corps gras

Dans une usine de production d'huiles végétales, un feu se déclare dans la pré-colonne de distillation d'une unité de fabrication de diester à l'arrêt depuis 3 jours. La colonne était en fin de dégazage et de procédure d'arrêt. Le POI est déclenché. Les employés sont évacués. Les pompiers arrosent l'intérieur de la colonne et la remplissent d'eau. Les eaux d'extinction (450 m³) collectées dans la rétention de l'unité sont traitées dans la station de l'usine avant rejet dans le milieu naturel. Les secours notent que les moyens en eau du site (réserve de 700 m³ et présence d'un forage) seraient insuffisants pour une intervention de grande ampleur. L'ensemble du site fera l'objet d'une étude de sécurité réalisée par un organisme extérieur.

N° 11665 - 20/08/97 69 - SAINT-FONS

24.1 - Industrie chimique de base

Sur un site chimique, une unité de production d'eau de Javel redémarre après 24 h d'arrêt technique programmé. Vers 3 h 30, durant son équilibrage par injection d'un faible débit de chlore (200 kg/h) dans la

Nombre d'événements répertoriés : 72

colonne d'absorption arrosée avec de la soude en circuit fermé, la défaillance d'un appareil de contrôle du potentiel d'oxydo-réduction de la solution provoque une émission de Cl₂ gazeux (40 kg en 12 mn) à la cheminée de l'unité. Les opérateurs maîtrisent la situation en coupant l'alimentation en Cl₂ et en mettant en sécurité la colonne (abattage à la soude). Un vent faible dissipe le nuage toxique dans l'usine. Deux employés légèrement incommodés sont hospitalisés quelques heures. Des employés d'une usine voisine perçoivent des odeurs de Cl₂.

**N° 14705 - 01/09/97 ALLEMAGNE -
FRANCFORT-HÖCHST**

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, à la suite d'une corrosion au niveau d'un circuit de jonction entre la colonne de dégazage et la colonne de distillation pure, un dégagement d'aldéhyde acétique se produit lors de sa remise en route. Les locaux sont immédiatement évacués. Dix mn après l'incident la soupape de la colonne de dégazage est fermée mais le dégagement se poursuit pendant 40 mn. Les pompiers installent des rideaux d'eau. Une vingtaine d'employés consulte le département médical pour des douleurs aiguës. Les dommages matériels sont de 10 000 DM.

**N° 14708 - 08/10/97 ALLEMAGNE -
FRANCFORT-HÖCHST**

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, après des travaux de soudure, un incendie se produit dans le filtre-pressé et le dessiccateur. Des rideaux d'eau et un conteneur de réception sont mis en place.

**N° 14709 - 14/10/97 ALLEMAGNE -
FRANCFORT-HÖCHST**

24.1 - Industrie chimique de base

Dans une usine chimique, un dégagement de substance se produit dans un conteneur de transport rempli d'un mélange de dicétène, d'acide acétique et d'anhydride acétique. Les pompiers internes mettent en place des rideaux d'eaux et vide le conteneur.

N° 12012 - 21/10/97 60 - TROSLY-BREUIL

24.1 - Industrie chimique de base

Dans l'atelier pilote d'une usine chimique, une colonne de lavage associée à un réacteur de 3 m³ contenant du chlorure de thionyl se colmate à la suite de la destruction partielle d'un joint sur un piquage. Le disque de rupture protégeant l'installation se rompt et un mélange de quelques kg d'anhydride sulfureux et d'acide chlorhydrique est émis à l'atmosphère. Les pompiers de l'usine mettent en place un rideau d'eau pour abattre le rejet gazeux.

N° 14710 - 24/10/97 ALLEMAGNE - FULDA

51.3 - Commerce de gros de produits alimentaires

Une fuite d'ammoniac se produit dans un entrepôt réfrigéré. Les pompiers absorbent le gaz toxique à l'aide d'un rideau d'eau et la police informe la population voisine. A la suite de l'accident, 4 employés d'une entreprise voisine légèrement intoxiqués sont hospitalisés, 6 autres sont soignés sur place. Occupé au chargement d'un camion, le conducteur d'un chariot élévateur équipé d'une fourche dépassant la hauteur de l'entrepôt accroche une soupape protégeant les installations de réfrigération et l'arrache lors d'une marche arrière. L'installation est mise hors service.

N° 13047 - 01/06/98 24 -

PORT-SAINTE-FOY-ET-PONCHAPT

51.3 - Commerce de gros de produits alimentaires

Un nuage d'ammoniac se répand dans l'entrepôt de stockage de kiwis d'une coopérative fruitière. Une CMIC intervient pour stopper la fuite située sur une électrovanne en sortie d'un réservoir de 3 m³ de l'installation de réfrigération. Un rideau d'eau est installé en bordure des voies de circulation. L'eau est utilisée avec modération pour éviter une pollution de la DORDOGNE. Les gendarmes établissent une zone d'isolement de 800 m. La circulation est coupée sur la route et la voie ferrée. Un centre commercial est évacué. Une personne est légèrement intoxiquée. L'ammoniac est dispersée par ventilation. La circulation est rétablie 3 h 30 après le début de l'accident.

N° 13085 - 18/06/98 13 - PORT-DE-BOUC

24.1 - Industrie chimique de base

Un site chimique déclenche son POI à la suite d'une fuite de 40 kg de brome. Malgré un rideau d'eau, un nuage toxique sort de l'atelier très ouvert et dérive hors du site. Des collégiens se confinent à 1 200 m ; 30 enfants et 2 adultes sont examinés. Les adultes et 2 enfants sont hospitalisés. La vidange totale et préalable sous pression d'azote d'un réservoir à revitrifier contenant 400 kg de Br₂ n'a pas été réalisée en raison de son mauvais état. Des odeurs gênant les intervenants, le bac est mis sous aspiration vers les circuits d'événements via une manchette desserrée à cet effet côté refoulement de la pompe immergée. Un test d'étanchéité à 0,5 bar est réalisé après réparation. La fuite a eu lieu au démarrage de la pompe. Le Br₂ qui se déverse dans une rétention, est recouvert d'eau 3 mn plus tard.

N° 14536 - 07/12/98 69 - CORBAS

45.2 - Construction d'ouvrages de bâtiment ou de génie civil

Nombre d'événements répertoriés : 72

Une explosion se produit dans la partie supérieure d'une cuve verticale à doubles compartiments superposés de 70 m³ chacun, contenant du bitume à 170°C. Une flamme non persistante est observée lors de l'arrachement partiel du toit frangible de la cuve. Il ne s'en suit ni incendie ni épanchement de bitume. Par précaution les pompiers établissent un rideau d'eau pour protéger les autres réservoirs de stockage de l'établissement. Les pertes matérielles sont estimées à 400 kF.

N° 16145 - 11/08/99 42 - SAINT-ETIENNE

51.5 - Commerce de gros de produits intermédiaires non agricoles

Une fuite d'acide chlorhydrique se produit sur un réservoir en cours de remplissage lors de la livraison de 25 m³ d'acide. Un nuage de vapeurs blanches s'élève au-dessus de la cuve. Un passant alerte les pompiers. Un périmètre de sécurité de 100 m est mis en place. Les pompiers colmatent la fuite et utilisent un rideau d'eau pour abattre le nuage toxique. L'eau d'arrosage est collectée dans la cuvette de rétention du réservoir d'acide. L'intervention dure 3 h. Il n'y a pas de victime et aucun dommage sur l'environnement n'est signalé. La cuve est vidangée, l'acide est transvasé dans des fûts. La fuite s'est produite au niveau d'un trou d'homme (mal refermé ou soudure défectueuse ?). Un organisme agréé examine le réservoir.

ANNEXE B

Base de données MARS du M.A.H.B.



MARS - Search Results [700]

A. Report Profile

Date of accident: 28/7/1991
Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
Water contamination: False
Fire: False
Explosion: False
Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

SYSTEM ORIGINATING AND OPERATING CONDITIONS:

Phosgenization of an aliphatic acid at about 110°C in a batch reactor at atmospheric pressure.

ENVIRONMENTAL AND ATMOSPHERIC CONDITIONS:

Sunny (about 30°C). Wind from NorthEast.

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

An aliphatic acid was being phosgenated at about 110°C and atmospheric pressure in a batch reactor. Due to a malfunction of the dosing device, phosgene was fed too fast to the reactor and the amount in excess escaped into the building. This activated the alarm and, following the foreseen emergency procedure, were carried out these actions:

- 1- a wall was erected to separate the reactor from the rest of the building;*
- 2- the air in the enclosure was sucked on and washed in an ammonia solution to neutralize phosgene;*
- 3- a water curtain to dilute the ammonia/phosgene cloud was used to avoid its dispersion outside the establishment.*

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic:	<i>True</i>
Ecotoxic:	<i>False</i>
Flammable:	<i>True</i>
Explosive:	<i>True</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Ammonia (C.A.S. CODE: 7664-41-7, E.E.C. CODE: 007-001-00-5): amount involved = 25 Kg.

- Phosgene (C.A.S. CODE: 75-44-5, E.E.C. CODE: 006-002-00-8): amount involved = not known.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred during phosgenization of an aliphatic acid at about 110°C in a batch reactor operating at atmospheric pressure in an organic chemical industry.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>False</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

INITIATING EVENT AND CONSEQUENCES:

Too fast dosing of phosgene due to measurement error of a dosing device.

CAUSES:

The accident was caused by the failure of the dosing device of phosgene to the reactor.

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>True</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>False</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>True</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 4 people were injured by the toxic release.

OTHER:

No material losses occurred except the amounts of ammonia and phosgene released during the accident.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The escaped phosgene activated an alarm and, following the foreseen emergency procedure, operators carried out these actions:

- 1- a wall was erected to separate the reactor from the rest of the building;*
- 2- the air in the enclosure was sucked on and washed in an ammonia solution to neutralize phosgene;*
- 3- a water curtain to dilute the ammonia/phosgene cloud was used to avoid its dispersion outside the establishment.*

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident it was established to improve the handling of liquid phosgene by use of more recent control devices.



MARS - Search Results [892]

A. Report Profile

Date of accident: *18/6/1998*
Type of industry: *general chemicals manufacture*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
Water contamination: *False*
Fire: *False*
Explosion: *False*
Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

Release in the air

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
Ecotoxic: *False*
Flammable: *False*
Explosive: *False*
Other: *True*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

Bromine

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
Process: *False*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

4.5 tonnes vitrified tank.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
Human: *True*
Environmental: *False*
Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:
Flange clearance between pipes. Impermeability test wrongly OK.

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *False*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *False*
Community Disruption: *False*
Other: *True*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:
Local disturbance.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems: *True*
External Services: *True*
Sheltering: *False*
Evacuation: *False*
Decontamination: *False*
Restoration: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:
Set up of water curtains

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*
Mitigation: *False*
Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:
Check up of flanges.



MARS - Search Results [930]

A. Report Profile

Date of accident: 1/6/1992
Type of industry: food and drink

B. Accident Type(s)

Release: True
Water contamination: False
Fire: False
Explosion: False
Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

*SAFETY SYSTEMS OR OPERATORS INTERVENTION:
For such failures no safety system can be applied.*

*ENVIRONMENTAL AND ATMOSPHERIC CONDITIONS:
Normal atmospheric conditions*

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
Ecotoxic: False
Flammable: False
Explosive: False
Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:
- Ammonia = EG-RL Annex III Nr.22, 600 kg

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
Process: *False*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

Liquid ammonia in the pipes at constant pressure of 1,2 MPa

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
Human: *True*
Environmental: *False*
Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

INITIATING EVENT AND CONSEQUENCES:

The ammonia pipes leaked due to a faulty screw connection. Material defects caused damage in the screw connection.

CAUSES:

Defective material! Rupture of strap bolt in the ammonia corner-valve

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *False*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *True*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

- Material loss: 1 DS refrigerator motor 55 KW, Amount: 2200 DM

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>True</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

- *Closure of the valves in the pipes;*
- *Electrical energy supply maintained through main switch from the separated network;*
- *Neutralisation of NH3 by water.*

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

Free NH3 neutralised by the factory of Muehlausen.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

Prescription of tests in the pipes and tanks of ammonia plant, executed by experts.



MARS - Search Results [962]

A. Report Profile

Date of accident: 8/2/1996
Type of industry: food and drink

B. Accident Type(s)

Release: True
Water contamination: False
Fire: False
Explosion: False
Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

400 - 700 kg of ammonia were released from the refrigeration system of the brewery.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
Ecotoxic: False
Flammable: False
Explosive: True
Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

ammonia.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: True
Process: False
Transfer: False
Other: False

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

release of ammonia from refrigeration system.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
Human: *False*
Environmental: *False*
Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:
leakage in an ammonia pump (equipment failure).

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *True*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *True*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

2 workers and one fire-fighter were injured and hospitalised for observation, significant material loss on-site and off-site.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems: *True*
External Services: *True*
Sheltering: *True*
Evacuation: *True*
Decontamination: *False*
Restoration: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

The affected part of the plant was shut down and closed, workers in the section concerned were preventively evacuated. The released ammonia was precipitated through a water curtain. The traffic was deviated, a nearby underground station was closed and the population was warned through radio broadcasts and megaphone messages. Measurements of ammonia concentrations in the environment gave the following results: Entrance of the underground station 12 ppm, within the establishment near the building concerned 30 ppm, on the neighbouring road less than 5 ppm.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*

Mitigation: *False*

Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:

Substitution of all pumps of the same model in the factory. Installation of remote control barriers after the separators. Reduction of the possible amounts that can be released.



MARS - Search Results [739]

A. Report Profile

Date of accident: *6/9/1988*
 Type of industry: *general chemicals manufacture*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
 Water contamination: *False*
 Fire: *False*
 Explosion: *False*
 Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

A leakage of chlorine occurred during the start-up of chloromethane production plant due to wrong diversion of chlorine to the main manifold of the degassing system which failed. The plant emergency crew intervened to stop the flow of chlorine to the chloromethane production plant and to contain the chlorine released by means of water curtains.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
 Ecotoxic: *False*
 Flammable: *False*
 Explosive: *False*
 Other: *False*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Chlorine (C.A.S. CODE: 7782-50-5, E.E.C. CODE: 017-001-00-7): amount involved = not known.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *False*
 Process: *True*
 Transfer: *False*
 Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred during the start-up of a chloromethane production plant in an organic chemical industry. The component involved was one of the two valves in the main manifold of the degassing system.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
 Human: *True*
 Environmental: *False*
 Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

The accident occurred during the plant start-up and was caused by the wrong diversion of chlorine to the main degassing manifold. As one of the two valves installed on the manifold broke, liquid chlorine was admitted to the degassing header. The header then failed because it was not designed under the hypothesis of the presence of liquid chlorine. The admission of liquid chlorine into the degassing system was made possible by an inadequate plant design related to the isolating system of the liquid chlorine pipes.

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
 Human Injuries: *True*
 Ecological Harm: *False*
 National Heritage Loss: *False*
 Material Loss: *False*
 Community Disruption: *True*
 Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 5 people were intoxicated by inhalation of chlorine.

COMMUNITY DISRUPTION:

The traffic in a secondary road was interrupted for about 40 minutes.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The plant emergency crew intervened to stop the flow of chlorine to the chloromethane production plant and to contain the chlorine released by means of water curtains.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

Notification to the Civil Protection System and its alertation. The traffic was interrupted for about 40 minutes in a secondary road.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident, the following measures were established:

- 1- change of the safety valves;*
- 2- installation of a new isolating system for the liquid chlorine pipes, physically independent, from the degassing system;*
- 3- installation of an intermediate depot with a 1,000kg liquid chlorine capacity having two level detection systems with optical and acoustic alarm sensors.*



MARS - Search Results [1014]

A. Report Profile

Date of accident: *24/9/1996*
Type of industry: *petrochemical, refining, processing*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
Water contamination: *False*
Fire: *False*
Explosion: *False*
Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

release of ammonia which intoxicated 11 persons (8 employees of which 2 were intoxicated (injured) seriously and 3 fire-fighters)

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
Ecotoxic: *False*
Flammable: *False*
Explosive: *False*
Other: *False*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

ammonia (CAS 7664-41-7)

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

(anhydrous) ammonia dissolving (dilution) column employed to prepare the (10%) ammonia (solution) employed for its corrosion inhibiting characteristics during the (crude) oil refining process. The release occurred in correspondence of two flanges which were being made loose.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

probably the bad ergonomics of the place: during the unscrewing (loosening) of the bolts fixing the flanges, in a very cramped (small) space, one of the operators (workers) may have untimely (wrongly) opened one of the 1/4 turn valves isolating the unit (equipment) under maintenance from the units located upstream and containing the ammonia

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>True</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>False</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

3,8 tonnes ammonia were released during 5 and a half hours (5,5 hours, 5,5h). The cloud stays (is confined) inside the establishment. 11 persons are affected or intoxicated (8 employees of which 2 were intoxicated (injured) seriously and 3 fire-fighters)

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

Use of water and specifically for water curtains in order to abate the pollution (polluting substances - ammonia)

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

interruption of the use of liquefied (anhydrous) ammonia: the site (establishment) is directly supplied with a 30% ammonia solution produced externally (onsite)



MARS - Search Results [747]

A. Report Profile

Date of accident: 6/11/1991
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: False
 Explosion: True
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

SAFETY SYSTEMS OR OPERATORS INTERVENTION:

The emergency shut-down of cooling circuit was activated. When the accident occurred alarms were not in operation.

ENVIRONMENTAL AND ATMOSPHERIC CONDITIONS:

Rainy. Wind intensity about 4 azs. Wind from West/NorthWest.

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

The cooling circuit was in service and the condenser was operating at full power. After starting the operation of a second condenser with open suction and delivery valves, an explosion was heard by the personnel in control room. Further a white vapour cloud smelling of ammonia was observed. The emergency shut-down of cooling circuit was activated.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: True
 Explosive: True
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Ammonia (C.A.S. CODE: 7664-41-7, E.E.C. CODE: 007-001-00-5): amount involved = 1,200 Kg.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *False*
Process: *True*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred during normal operation in an organic chemical industry for paraffine's production. The system involved was the cooling circuit. When the accident occurred the cooling circuit was in service and the condenser was operating at full power.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *False*
Human: *False*
Environmental: *False*
Other: *True*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

The causes of failure have not fully identified. When the Original Report was prepared, two theories were checked:

1- a water hammer (of condensed water);

2- mechanical failure of one of the components (the material of the condenser was tested).

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *True*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *True*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 6 people were injured by the ammonia release.

MATERIAL LOSS:

The explosion caused damages to the condenser but no data are available about the cost of the material losses.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The fire brigade was alarmed and intervened putting on a water curtain around the cooling machine room in order to avoid ammonia dispersion. The emergency shut-down of cooling circuit was activated. All valves around the damaged condenser were closed.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident, the following measures were established:

- 1- inspection of the other condensers of the cooling circuit;*
- 2- temperature in machine room during low external temperatures to be kept at a value sufficient to avoid condensate formation in the stand-by components;*
- 3- inspection of the pressure side of non-return valve;*
- 4- shutting of the vertical condenser against the condensate return.*

MEASURES TO MITIGATE THE EFFECTS OF THE ACCIDENT:

After the accident, the following measures were established:

- 1- installation of sensor elements to detect ammonia;*
- 2- installation of sprinklers above windows and doors in order to avoid ammonia dispersion.*



MARS - Search Results [841]

A. Report Profile

Date of accident: 13/2/1986
 Type of industry: *handling and transportation centres (ports, airports, lorry parks, marshalling yards, etc.)*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
 Water contamination: *False*
 Fire: *False*
 Explosion: *False*
 Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

During the discharge of liquid chlorine from a road tanker to a storage tank the vent valve on the transfer line was opened allowing liquid chlorine into the main vent. There was flash vapourisation of liquid chlorine and the pressure surge resulted in damages to caustic absorption, bleach and hydrogen chloride columns. The damages and also the failure of liquid loop seals resulted in a leak of gas (mainly chlorine) within the chlorination plant building and in a localized area immediately adjacent to the plant. Some hydrogen chloride may have been emitted for a short time as a result of the failure of the hydrogen chloride column and column loop seals before automatic isolation took place. The leak was isolated and water sprays were used to minimize the effects of residual fumes.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
 Ecotoxic: *False*
 Flammable: *False*
 Explosive: *False*
 Other: *False*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- *Chlorine (C.A.S. CODE: 7782-50-5): amount involved = 94 kg.*

- *Hydrogen Chloride (C.A.S. CODE: 7647-01-0, E.E.C. CODE: 017-002-00-2): amount involved = not known.*

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>True</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred in an unloading system for liquid chlorine from road tanker to storage tank in an organic chemical industry. The components involved were caustic absorption, bleach and hydrogen chloride columns in the vent system.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>False</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

INITIATING EVENT AND CONSEQUENCES:

During unloading, vent valve on transfer line was opened when it should have been closed allowing liquid chlorine into the vent main. Flash vapourisation of liquid chlorine caused the observed damages and emission to atmosphere.

CAUSES:

The accident was caused by the error of an experienced operator (in leaving the vent valve opened during unloading) together with a wrong system design which made it possible to vent with open storage tanks.

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>True</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>True</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 6 people were hospitalized and 2 received first aid due to the toxic release.

MATERIAL LOSS:

The pressure surge caused by the flash vapourization of liquid chlorine resulted in damages to caustic absorption, bleach and hydrogen chloride columns in the vent system. No data are available about the cost of the damages.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

'General Emergency' and 'Major Emergency' alarms sounded. Works emergency team mobilized. Water sprays were used to dilute toxic cloud. 2 people required first-aid with oxygen.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

London fire brigade were alerted. Emergency controller contacted neighbouring factories.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident, the following measures were established:

- 1- the discharge procedure to be re-examined and a discharge action check list introduced which requires a signature by the supervisor;*
- 2- a visual alarm to be fitted to the discharge pipework vent lines (a light flashes as soon as the vent lines are opened indicating that a venting operation is in progress). The sound operation of this system has been incorporated into a check procedure prior to discharge;*
- 3- correctly sized orifice plates to be fitted into the vent lines to prevent the over-pressurization of the absorption columns should the vent valves be wrongly open or opened.*

When the Original Report was prepared also the following actions were to be evaluated:

- 4- the provision of a liquid gas separator on the vent line (a suggestion from the recommendation contained in draft "Safety advice for bulk chlorine installations"). The separator is to be fitted with a temperature alarm which could then be connected to an automatic isolation valve;*
- 5- the provision of a logic interlock system to automatically control the complete discharge (this system built in fail-safe devices in the event of failure).*

The company decided to engage Courtaulds Engineering Ltd bringing forward their hazard operability study for their "safety case" and the whole of the plant had to be thoroughly investigated.



MARS - Search Results [802]

A. Report Profile

Date of accident: 20/2/1986
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: True
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

ENVIRONMENT AND ATMOSPHERICAL CONDITIONS:

The wind direction was variable between East-North-East and East-South-East. The wind velocity was about 5 mph (2.2 m/sec). It was a sunny day.

An iron-chlorine fire developed during stress relieving by heat treatment at 400°C of a tanker padding line. As a result of the iron-chlorine fire, the pipeline was destroyed and a few hundreds kilograms of chlorine were released to the atmosphere.

The chlorine detection system warned operators who put on self-contained breathing apparatuses and isolated the storage tank using remotely operated shut-off valves.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: False
 Explosive: False
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

Chlorine (C.A.S. CODE: 7782-50-5, E.E.C. CODE: 017-001-00-7): amount involved = 350 kg.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>True</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred in an organic chemical industry manufacturing PVC from ethylene using chlorine (produced from the electrolysis of brine) and also polyurethane using phosgene. The component involved was the padding line from bulk chlorine storage tank to the road tanker unloading point. The chlorine storage system of the phosgene manufacturing plant included 2 storage tanks (195 tonnes each) padded with chlorine vapours to facilitate the transfer. The location of the factory is shown on a map attached to the Original Report.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>False</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

The release of chlorine occurred because of the damage of the padding line from chlorine bulk storage tank to road tanker unloading. The line was damaged by an iron-chlorine fire developed during the stress relieving by heat treatment at 400°C. The accident is mainly attributed to the confusion in the issue of permit to work. The issuer thought that another pipeline was to be heat-treated, whereas the countersigner assumed that isolations instituted earlier for pipeline replacement were still in place.

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>False</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>True</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

MATERIAL LOSS:

A piece (12" long) of the 2" pipeline from the bulk chlorine storage tank to the road tanker unloading point was destroyed by the iron-chloride fire.

MAP OF THE ACCIDENT AREA AND MAX DENSITY OF POPULATION:

A chlorine concentration of 0.3 ppm in air was detected at 500 metres to the West from the establishment (on a map attached to the Original Report is shown the wind direction when the accident occurred). The maximum number of people in the area was about 1,500.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>True</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The chlorine detection system warned the operators who put on self-contained breathing apparatuses and isolated the storage tank using remotely operated shut-off valves. The adjacent manufacturing plant was evacuated. To control the dispersion of the toxic cloud water curtain were used.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The chlorine concentration in air outside the factory's boundaries was monitored. A chlorine concentration of 0.3 ppm was detected at 500 m to the West.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>True</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

The damaged pipework was replaced with another one with the same characteristics.

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident the review of the system of work permits was established.



MARS - Search Results [741]

A. Report Profile

Date of accident: 1/2/1992
Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
Water contamination: False
Fire: False
Explosion: False
Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

The plant was producing trichloro-trifluoroethane (Arcton 113) by reacting carbon tetrachloride with chlorine and anhydrous hydrogen fluoride in presence of a catalyst. Crude gases leaving the reaction section undergo a series of stripping and separation processes to separate the trichloro-trifluoroethane from by-products and unreacted raw materials. The failed pipe was in this downstream part of the plant. The failure occurred 2 hours after the plant start-up.

The chronology of the accident was as follows:

*18:05: the leak was detected by a plant operator and the plant shut-down was initiated;
18:10: the chlorine stripper was isolated from the reactor;
18:30: the pipe was isolated at the cooler inlet and the fire brigade was called;
18:35: water sprays were set up downwind the leak;
18:45: an off-site chlorine concentration of 0.5-1.0 ppm was detected;
18:50: the major off-site emergency plan was activated;
19:30: the emission rate was reduced to half and the source leak was identified;
20:30: the works to clamp the hole in the pipe was initiated;
21:35: the leak was sealed;
21:45: the emergency services were stand down.*

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic:	<i>True</i>
Ecotoxic:	<i>True</i>
Flammable:	<i>False</i>
Explosive:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- *Hydrogen Fluoride (C.A.S CODE : 7664-39-3, E.E.C. CODE: 009-002-00-6): amount involved = 1,012 kg.*

- *Chlorine (C.A.S. CODE : 7782-50-5, E.E.C. CODE: 017-001-00-7): amount involved = 221 kg.*

- *Hydrogen Chloride (C.A.S. CODE : 7647-01-0, E.E.C. CODE: 017-002-00-2): amount involved = 50 kg.*

- *Trichloro-trifluoroethane [Arcton 113] (C.A.S. CODE: 76-13-1): amount involved = 1,070 kg.*

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred in a process plant (for trichloro-trifluoroethane production) of an organic chemical industry that produces a great variety of products including chlorofluorocarbon solvents. The component involved was a 2" monel pipe connecting the chlorine stripper boiler and the phase separator cooler of the chlorine stripping section downstream the reactors.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>False</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

INITIATING EVENT AND CONSEQUENCES:

The failure of the 2" monel pipe connecting the chlorine stripper boiler and the phase separator cooler of the chlorine stripping section allowed the release of liquid/vapour mixture under pressure. The released liquid/vapour mixture was toxic, containing hydrogen fluoride, chlorine, hydrogen chloride and trichloro-trifluoroethane.

CAUSES:

The 2" monel pipe failed due to internal corrosion. The rate of corrosion was about 3 times that expected but the researches and the trials that have been made have not identified the causes of this behaviour. However, underlying causes should have been inadequate process analysis, pipe design and testing procedures.

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>True</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>True</i>
Community Disruption:	<i>True</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

MATERIAL LOSS:

Extensive damages to the instrumentation on the plant due to the corrosive characteristics of the released gases.

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 6 (from the Original Report it is not fully clear if 5 or 6 people were injured) people suffered injuries: 2 of them suffered minor gassing, 3 minor hydrogen fluoride burns and 1 banged knee. All were treated at the site medical center. Outside the establishment about 2,500 people, up to 1.5 km from the source of the leak, were confined to their homes for about 2 hours.

1 lady who drove through the cloud with a car was reported to the local hospital with minor eyes irritation. 1 pregnant lady was reported to the the hospital because of concern for the baby but no effects were found.

COMMUNITY DISRUPTION:

About 2,500 people off-site, up to 1.5 km from the source of the leak, were confined to their homes for about 2 hours.

MAP OF THE ACCIDENT AREA:

The extent of the effects is shown on a map attached to the Original Report. In this map, the points where the chlorine measurements had been carried out are highlighted in yellow.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>True</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The on-site major emergency plan was activated and the plant was shut-down using control systems. The leak section was isolated and the failed pipe was fitted with a temporary patch. The internal emergency teams were activated and water sprays used to knock down vapours and to dilute the spillage (washed to effluent treatment plant). About thirty appliances were deployed during the accident.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The off-site major emergency plan was activated but little action was required as no real off-site effects. Gas detection was carried out in a North East direction from the release point. Approximately 2,500 people were advised to stay in their homes.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

When the Original Report was prepared, a Prohibition Notice served to prevent the operation of the plant until the investigations have not been completed and any remedial measures (that the investigations showed to be necessary) have fully implemented. In any case, the plant may not operate again because, due to the Montreal Protocol about the ChloroFluoroCarbons, it has to be closed soon.

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

Other similar plants have been checked in order to detect an internal corrosion but none required serious remedial measures. One pipe on another plant had to be monitored regularly for the limited remaining life of the plant itself. Actually, all the "registered" pipeworks (that is all the pipeworks where a major accident hazard could be expected), have to be periodically inspected. In future, all the pipeworks where the consequences of a failure are unacceptable, irrespective of the failure mechanism, will be subjected to inspection procedures.



MARS - Search Results [740]

A. Report Profile

Date of accident: 6/6/1989
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: False
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

The accident occurred during maintenance in the chlorine transfer circuit. The accident case history was as followed:

- 03:20 Production stopped.
- 04:00 Clearing of tank V-2500 (see diagram Nø 2 attached to the Original Report) from liquid chlorine (pumped into buffer tanks).
- 04:30 The remaining liquid chlorine in the heater section was (supposed to be) released to tank V-2504 (see diagram Nø 2). After the accident it was concluded that this step must have been executed in a too short period of time and only a partial boil-off of liquid chlorine resulted. So this section was still containing some liquid chlorine which was heated to about 80°C.
- 04:45 An attempt was made to free the heater section E-2504 (see diagram Nø 2) from (residual) chlorine by the introduction of pressurized air. The presence of a one-way valve may not have been recognized (see diagram Nø 2). It resulted in chlorine inlet into the process air system. Process air system (7 bara) was responsible for chlorine distribution and emission in about 12 different sites on the plant. Therefore, chlorine emission occurred via several in- and outdoors sources.
- 04:55 Chlorine detectors (limited to shipping and compression areas) intervened (chlorine concentrations up to 0.8 ppm during the accident) resulting in the automatic cut off of the equipment.
- 05:00 The air supply to the heater was manually closed (although the cause of chlorine leakage was not known, possible chlorine sources were blocked in). After, the remaining contents of the heater section was fed to a chlorine destruction unit.
- 05:25 Supervisor activated chlorine alarm (phase 0 according to the emergency plan: internal warning to personnel, external warning to local police).
- 06:00 Shift change (the night-crew remained several hours until the situation became clear). Due to the specific (weather and emission) conditions, there was no significant dispersion.
- 06:55 Supervisor activated chlorine alarm phase 1 (possible nuisance outside the plant).
- 07:30 Several complaints from the neighbourhood (about 10) recorded. Local police activated alarm phase 2 (annoyance, no danger).

- 07:45 Municipal fire brigade brought the alarm phase back to 1. At about 08:14 again to phase 0.
- 08:30 All warnings were deleted by the safety division of AKZO plant.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic:	<i>True</i>
Ecotoxic:	<i>False</i>
Flammable:	<i>False</i>
Explosive:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Chlorine (C.A.S. CODE: 7782-50-5, E.E.C. CODE: 017-001-00-7): amount involved = impossible to estimate an accurate value. The whole amount involved was 40 litres of liquid chlorine (about 55 kg) but the amount released into the environment had been estimated to be 25 litres (approximately 35 kg) or somewhat less over a period of 102 hours.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred during the maintenance of a heater in the chlorine transfer circuit of an electrolytic industry for the production of organo-halogens and salts mainly for industrial use (some for consumptive use). The maintenance consisted in an attempt to free a heater in the transfer circuit from residual liquid chlorine by introducing pressurized air. The factory was in an industrial area with dense population at distances over 400 metres. Two diagrams are attached to the Original Report. Diagram Nø 1 shows the process air system schematically. Diagram Nø 2 shows how it was possible to block in liquid chlorine in the heater section (no relief valve was provided).

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *False*
 Human: *True*
 Environmental: *False*
 Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

Due to the inadequacy of written maintenance procedures and to the insufficient training of personnel, an error was made by an operator during the maintenance of the chlorine transfer circuit (an attempt was made to free a heater in the circuit from residual liquid chlorine by introducing pressurized air but that procedure had been executed in a too short period of time). It caused the evaporation of the liquid chlorine and its entering into the process air system. In addition, the design of the heater circuit was not correct (it was possible, by mistake, to block in liquid chlorine).

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
 Human Injuries: *False*
 Ecological Harm: *False*
 National Heritage Loss: *False*
 Material Loss: *False*
 Community Disruption: *False*
 Other: *True*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

OTHER:

No significant material losses occurred because a complete plant shut-down was already scheduled and no corrosion occurred in the process air system (dry air).

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems: *True*
 External Services: *True*
 Sheltering: *True*
 Evacuation: *False*
 Decontamination: *False*
 Restoration: *False*
 Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

When the chlorine sensors detected the presence of gas in the area, an automatic cut-off of the equipment occurred and the air supply to the heater was manually closed (although the cause of chlorine leakage was not known, possible sources were blocked in). After, the remaining contents of the heater was fed to a chlorine destruction unit. Supervisor activated chlorine-alarm (phase 0 of the emergency plan [internal warning of the personnel and external warning to local police] and then phase 1 [possible nuisance outside the plant]). Measurements were carried out outside the buildings but chlorine concentration in air was less than 0.2 ppm. A waterscreen was set up down wind from the plant by the company fire brigade (in cooperation with the municipal firebrigade).

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

Supervisor activated phases 0 and 1 of emergency plan (warning of emergency services, i.e. municipal and other authorities). Several complaints (about 10) from the neighbourhood were recorded by the police which activated phase 2 of the emergency plan (annoyance, no danger). Measurements by the municipal/regional fire brigades were carried out outside the establishment but chlorine concentration in air was less than 0.2 ppm. Gradually, municipal fire brigade brought the alarm phase back to 1 and, then, to 0. At 08:30, all warnings were deleted by the safety division of AKZO plant.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*

Mitigation: *False*

Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident, the following measures were established:

- 1- better training of personnel;*
- 2- preparation of written maintenance procedures.*

Two diagrams are attached to the Original Report. Diagram Nø 1 shows the process air system schematically. Diagram Nø 2 shows how it was possible to block in liquid chlorine in the heater section (no relief valve was provided). When the Original Report was prepared, there were no indications that changes in the installation will be made in order to avoid to block in liquid chlorine in the heater section.



MARS - Search Results [704]

A. Report Profile

Date of accident: *19/8/1996*
 Type of industry: *fairgrounds/amusements*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
 Water contamination: *False*
 Fire: *False*
 Explosion: *False*
 Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

Release of ammonia in an ice-skating installation

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
 Ecotoxic: *False*
 Flammable: *False*
 Explosive: *False*
 Other: *False*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

Release of approx. 250 to 500 kg (kilograms) ammonia

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *False*
 Process: *True*
 Transfer: *False*
 Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

failure of ammonia compressor

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

Damages of the ammonia compressor (lack of maintenance ?)

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>True</i>
Ecological Harm:	<i>True</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>True</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

On-site consequences: a total of 15 injured persons and material losses. Off-site consequences: a total of 36 injured persons and environmental damages.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>True</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

The plant was shut-down by the fire brigade. The ammonia cloud (gas) was abated with water-curtains (water-sprays) and sanitary relief was organised on-site. Employees of the city administration and the police organised the evacuation of the visitors. The police closed a large area, organised traffic regulation measures and provided to inform the public (information to the public). The fire-fighting service measured the concentration of toxic substances in the atmosphere.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*

Mitigation: *False*

Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:

The following measures had to be taken: 1) Control of the functionality and the display of the electronic level indicators and the automatic overflow (maximum level) limiting devices at the separators (equipment improvement). 2) Survey (measurement) of cylinder head lids on the defected (failed) compressor, because due to the high pressures damages (degradation) can not be excluded (instrumentation and control improvement). 3) Check up (control) of the water cooling system of the cylinder heads (instrumentation and control improvement). 4) check (control) of the block-valves and the control-valves with regard to tightness and functionality and in particular between the two separators and between the separators and the ice-skating area (instrumentation and control improvement). 5) Emergency shut-down switches have to be foreseen outside of (externally to) the danger zone (area). The emergency shut-down interruptors (switches) have to be clearly marked (indicated, labelled) and will have to be regularly checked for functioning (shutdown equipment required).



MARS - Search Results [1041]

A. Report Profile

Date of accident: 13/5/1993
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: False
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

During the chemical disposal of the standing-idle part of the sulpho-unit a tank containing 11 t of an acid mixture was emptied by aspiration. In the tank remained a residue quantity of about 600 l. The complete discharge did not succeed, since the corresponding workmen were charged to dismount the pipings of the external tank measurement points. Due to a light gas release revealed during the piping dismounting these measurement points were cleaned by a water tube to eliminate the acid residues and dirtiness. Washing water reached the acid mixture storage tank through the overflow pipe of these external measurement points. Due to the uncontrolled immission of water in the tank with acid mixture there was a release of nitrous gases.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: False
 Explosive: False
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

Nitrous gases, about 90 kg

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
Process: *False*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

Storage vessel for acid mixture (35% HNO₃ + 65% H₂SO₄)

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *False*
Human: *False*
Environmental: *False*
Other: *True*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

not given

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *False*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *True*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

not given

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>True</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

Internal to the establishment:

The fire brigade was immediately informed. The tank was cooled by water, the nitrogen oxide was condensed by water screen.

External to the establishment

The near companies were warned, the population was informed.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

Complete disconnection of measurement containers, intermediate containers and tanks; detailed instruction of the workers employed in the reconstruction.



MARS - Search Results [972]

A. Report Profile

Date of accident: 22/3/1991
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: False
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

Despite of the operating instructions, an operator added copper phthalocyanine so fast to chlorosulfonic acid causing a violent formation of hydrogen chloride. The plant was covered by a cloud of toxic gases. The mist of acids was removed by the plant fire brigade by means of water spraying.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: False
 Explosive: False
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Sulphur Trioxide (C.A.S. CODE: 7446-11-9): amount involved = some kilograms.

- Hydrogen Chloride (C.A.S. CODE: 7647-01-0, E.E.C. CODE: 017-002-00-2): amount involved = some kilograms.

- Chlorosulfonic Acid (C.A.S. CODE: 7790-94-5): amount involved = not known.

- Copper Phthalocyanine: amount involved = not known.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *False*
Process: *True*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred during normal operation in copper or nickel phthalocyanine production plant of a general chemical industry. The component involved was the batch reactor during the addition of copper phthalocyanine to chlorosulfonic acid.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *False*
Human: *True*
Environmental: *False*
Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

An operator, despite of the operating instructions, added copper phthalocyanine so fast to chlorosulfonic acid causing a fast temperature increase in the reaction mixture and foaming and a violent formation of hydrogen chloride.

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *False*
Ecological Harm: *False*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *True*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

MATERIAL LOSS:

A venting pipeline was damaged by the release of acid gases. The cost of the damage has been estimated in about 10,000 Deutch Marcs.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems: *True*
External Services: *False*
Sheltering: *False*
Evacuation: *False*
Decontamination: *False*
Restoration: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The mist of acids was removed by the plant fire brigade by means of water spraying.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*
Mitigation: *False*
Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident the following measures were established:

- 1- change of the temperature control loop;*
- 2- the installed foam sensor to be connected in such a way that the reaction can be interrupted when the foam is rising.*



MARS - Search Results [928]

A. Report Profile

Date of accident: 13/1/1997
Type of industry: food and drink

B. Accident Type(s)

Release: True
Water contamination: False
Fire: False
Explosion: False
Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

rupture of a gas washing tower due to the overflow of a storage tank, release of various substances forming a visible cloud

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
Ecotoxic: True
Flammable: False
Explosive: False
Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

*chlorhydric acid CAS 7647-01-0
trimethylamine CAS 75-50-3
trimethylamine oxy hydrochloride 7651-88-9*

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
Process: *True*
Transfer: *False*
Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

due to an overflow of a trimethylamine storage tank the trimethylamine reached the gas washing tower causing the rupture of the basis of the tower and its downfall

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *False*
Human: *True*
Environmental: *False*
Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

human error, omission to close the filling valve of the tank - a routine operation

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
Human Injuries: *True*
Ecological Harm: *True*
National Heritage Loss: *False*
Material Loss: *False*
Community Disruption: *False*
Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

68 persons affected with burning eyes and irritation of the respiratory ways (only three persons were hospitalised): relevant social alarm in the population of a nearby large town

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>True</i>
Decontamination:	<i>True</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

- *dilution of the cloud with water (abatement)*
- *establishment of a safety zone (access control)*
- *evacuation*
- *medical treatment of affected persons*

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

the information about the chemical composition of the products involved was delayed causing confusion: The prompt notification of al relevant information by the industry involved in an accident is essential.



MARS - Search Results [899]

A. Report Profile

Date of accident: 7/8/1992
 Type of industry: metal refining and processing (incl. foundries, electrochemical refining, plating, etc.)

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: True
 Fire: False
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

SAFETY SYSTEMS OR OPERATORS INTERVENTION:

- Precipitation of the acid vapours and dilution of acid in drain system with water
- Evacuation of the work area and alarm of the fire brigade.

OTHER SYSTEMS INVOLVED AND OPERATING CONDITIONS:

Adjacent area 2-4 and 5-8 and the stainless steel treatment plant.

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

On August 7 1992 at about 8.20 hours the tank was overfilled during a normal operation procedure. Consequently the exceeding quantity of hydrogen fluoride flowed through the vent pipes along hallwalls and then into a drain for acid under repair. The drain was built from a special concrete on the ground so that the acid could not infiltrate the ground, but as a rain pipe crossed the concrete drain for acid, the acid could pass in the normal drain through an unfinished seal.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: True
 Explosive: False
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

Hydrogen fluoride/EG-RL Annex III No.94, 2500 kg

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
 Process: *False*
 Transfer: *False*
 Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:
not given

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
 Human: *False*
 Environmental: *False*
 Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

INITIATING EVENT AND CONSEQUENCES:

The accident resulted in release of ca 2.5 m3 of hydrofluoric acid caused by over filling of the tank. The acid was released at the connection between the venting pipe and the waste gas duct to the collecting container/pump-sump of the pickling plant. As consequence of the rupture of the event pipe, the acid flowed into the drains. Due to the presence of acid vapours the employees evacuated from the work area.

CAUSES:

- 1) The level indicator which was often faulty showed a too low level*
- 2) A safety circuit breaker installed in the cabinet opened for a not clear reason so that the safety over filling system was without tension and could not operate.*

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
 Human Injuries: *True*
 Ecological Harm: *False*
 National Heritage Loss: *False*
 Material Loss: *False*
 Community Disruption: *False*
 Other: *False*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

2 persons hospitalized by release, material loss

OUTSIDE THE ESTABLISHMENT

Penetration of acid to the drain.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>True</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

After the discovery of the acid vapours, the fire fighting water sprinklers sprayed water in order to precipitate the vapours and to dilute them in the drain.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

Dilution of the acid in the drain by water from fire fighting hose and simultaneous operation of immersion pumps (70 m³/h)

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

- 1. Continuation of the reparation of the acid drain and isolation of the soil of the acid filling station as requested by the industrial control (GAA).*
- 2. The safety switch is locked by an auxiliary contact that can be triggered by an acoustic or optical signal, in this way a full tank will be signaled.*
- 3. The input voltage for the safety switch will be controlled by a voltage relais with alarm signal.*
- 4. The procedures underlined established that:*
 - before filling the tank, the functioning of the alarm system has to be tested*
 - the hydrogen fluoride tank is to be filled only when its contents is less than 4 m³*
- 5. A measuring device will be installed to indicate lowest level (4 m³).*



MARS - Search Results [843]

A. Report Profile

Date of accident: 1/2/1994
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: True
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

At 20:15 of February 1, 1994, a leak of 5 tonnes of ethyl chloride (which contained some hydrogen chloride gas and ethylene) formed a liquid pool. About 100 minutes after the release occurred, whilst firefighters tried to control the leakage, the pool of ethyl chloride was ignited resulting in a fire. It took about 11 hours to extinguish the fire and there were concerns that two reaction vessels engulfed in flames could have exploded. In the course of the fire, a total of 30 tonnes combustion products were released.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: True
 Explosive: True
 Other: False

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Ethyl chloride (C.A.S. CODE: 75-00-3: amount involved = 30 tonnes (that is the initial amount released near the base of the reaction vessel [5 tonnes] plus the contents of two reaction vessels [25 tonnes] involved in the fire).

- Hydrogen Chloride (C.A.S. CODE: 7647-01-0, E.E.C. CODE: 017-002-00-2): amount contained in the 30 tonnes of ethyl chloride released during the accident = not known.

- Ethylene (C.A.S. CODE: 74-85-1, E.E.C. CODE: 601-010-00-3): amount contained in the 30 tonnes of ethyl chloride released during the accident = not known.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident involved a vertical 20 tonnes reaction vessel for ethyl chloride production (the reaction vessel is part of the SODEC plant) in an organic chemical industry for the manufacturing of anti-knock compounds for petrol. A main ingredient is tetraethyl lead, formed by the reaction of ethyl chloride with a lead-sodium alloy. To produce ethyl chloride, hydrogen chloride and ethylene are injected into a reactor containing ethyl chloride and a dissolved catalyst. The mildly exothermic reaction takes place at around 4.14 bar and 40-45°C. The leak occurred at the connection to the recirculation pump back to the reactor.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

When the Original Report was prepared, the cause of the leakage were not yet fully identified (a detailed investigation was already in course). One of the main aims of the investigation was to determine the causes in order to prevent any recurrence of similar accidents. After submission of the final report, two causes for the leakage have been proposed: (1) HSE explanation: severe corrosion on the flange connection to the pump (lack of maintenance), (2) company explanation: sudden catastrophic failure of component. The underlying reason seems to be that no risk assessment has been performed for the plant.

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>False</i>
Ecological Harm:	<i>True</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>True</i>
Community Disruption:	<i>True</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

MATERIAL LOSS:

The reaction vessel and its immediate surroundings were seriously damaged by fire and the plant production was lost for a considerable period of time (11 months out of operation). No data are available about the cost of the material losses.

ECOLOGICAL HARM:

Small quantities of hydrogen chloride gas were carried beyond the site boundaries but in concentrations too small to be a risk for people or for the environment. There was some pollution of the Gowy river but the ecological harm is believed to be very minor.

COMMUNITY DISRUPTION:

A nearby road was closed and two neighbouring premises were alerted in case evacuation became necessary.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>True</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The on-site emergency plan was activated. There were never less than 8 appliances on-site. Initially, a water mist curtain was put up to limit the diffusion of hydrogen chloride gas. After the fire started, foam was applied to the two process vessels to prevent their rupture. The southern half of the site had to be shut-down (except the sodium plant and the boiler house) and was evacuated for the duration of the fire and more extensive evacuation was considered but this was not necessary.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The off-site emergency plan was activated. A nearby road was closed and two neighbouring premises were alerted in case evacuation became necessary.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention: *False*

Mitigation: *False*

Other: *False*

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT SUCH ACCIDENTS:

performance of risk assessment, procedures for inspection and maintenance shall be based on risk assessment.

MEASURES TO MITIGATE THE EFFECTS OF THE ACCIDENT:

Before the accident occurred, both process vessels were lined with an intumescent coating designed to provide fire protection for at least 2 hours. Without this mitigatory measure the rupture of a vessel would have been more likely. Application of copious amounts of foam smothered the flames sufficiently to allow vessel integrity to be preserved during a fire lasting 11 hours.



MARS - Search Results [832]

A. Report Profile

Date of accident: 26/11/1991
 Type of industry: general chemicals manufacture

B. Accident Type(s)

Release: True
 Water contamination: False
 Fire: False
 Explosion: False
 Other: False

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

*ENVIRONMENTAL AND ATMOSPHERICAL CONDITIONS:
 Wind from SouthWest.*

ACCIDENT CASE HISTORY DESCRIPTION:

During the transfer of hydrogen chloride to a receiver in the basement of a storage room, a flexible rubber tube was connected to the draining valve. Then the needle valve was opened from outside with a special wrench. Due to a defective valve, hydrogen chloride was released to the storage room for pressure tanks. The amount released was bigger than the capacity of the water column and the hydrogen chloride reached the atmosphere. The company fire brigade was immediately alerted and the local fire brigade a little later. They laid out C-tubes to put on a water curtain to avoid hydrogen chloride vapours dispersion. When the hydrogen chloride cloud reached the factory boundaries, the police alerted nearby population with loudspeakers and other industrial installations were informed by telephone. The hydrogen chloride cloud soon dispersed by itself.

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: True
 Ecotoxic: False
 Flammable: False
 Explosive: False
 Other: True

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

- Hydrogen Chloride (C.A.S. CODE: 7647-01-0, E.E.C. CODE: 017-002-00-2): amount involved = 60 Kg.

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage: *True*
 Process: *False*
 Transfer: *True*
 Other: *False*

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The accident occurred in a storage room for pressure tanks containing hydrogen chloride in an organic chemical industry. Hydrogen chloride was delivered in pressure tanks with a net content of 620 Kg and, depending on ambient temperature, the internal pressure was 25ö30 bar. The accident occurred during transfer operation of hydrogen chloride to the receiver in the basement.

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment: *True*
 Human: *True*
 Environmental: *False*
 Other: *False*

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

CAUSES:

The accident was caused by a defective drainage valve installed on the tank filled with hydrogen chloride. As it was possible to establish that it was not an unintentional extraction of the valve rod, an external manipulation can not be excluded. The insufficient capacity of the water column was due to an inadequate plant design.

F. Immediate Effects

Human Deaths: *False*
 Human Injuries: *True*
 Ecological Harm: *False*
 National Heritage Loss: *False*
 Material Loss: *False*
 Community Disruption: *True*
 Other: *True*

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

EFFECTS ON PEOPLE:

Inside the establishment 4 people were intoxicated by the hydrogen chloride release.

OTHER:

No material losses occurred except liquid hydrogen chloride released during the accident.

COMMUNITY DISRUPTION:

When the hydrogen chloride cloud reached the factory boundaries, the police alerted nearby population with loudspeakers and other industrial installations were informed by telephone.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>True</i>
Sheltering:	<i>True</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

INTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

The company fire brigade was immediately alerted and the local fire brigade a little later. They laid out C-tubes to put on a water curtain to avoid hydrogen chloride vapours dispersion.

EXTERNAL TO THE ESTABLISHMENT:

When the hydrogen chloride cloud reached the factory boundaries, the police alerted nearby population with loudspeakers and other industrial installations were informed by telephone.

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

MEASURES TO PREVENT ANY RECURRENCE OF SIMILAR ACCIDENTS:

After the accident, the following measures were established:

- 1- sealing of cylinders;*
- 2- the taps on the cylinders to be equipped with cotter pins secured by steel chains during transport;*
- 3- chamber volume enlarged (doubled) so that no liquid hydrogen chloride could escape.*

MEASURE TO MITIGATE THE EFFECTS OF THE ACCIDENT:

After the accident, the following measures were established:

- 1- automatic shut-down procedure of the system to be installed;*
- 2- personnel may leave the plant as soon as possible in case of emergencies.*



MARS - Search Results [804]

A. Report Profile

Date of accident: *16/5/1997*
Type of industry: *general chemicals manufacture*

B. Accident Type(s)

Release: *True*
Water contamination: *False*
Fire: *False*
Explosion: *False*
Other: *False*

Brief description and brief explanation of why incident reportable; indicate gravity level where known:

Release of dimethyl sulphate (CAS 77-78-1)

C. Substance(s) Directly Involved

Toxic: *True*
Ecotoxic: *False*
Flammable: *False*
Explosive: *False*
Other: *False*

Brief description [name(s) and/or CAS no(s) & quantity(ies) lost, etc.]:

dimethyl sulphate (CAS 77-78-1), methanol (CAS 67-56-1)

D. Immediate Source(s) of Accident

Storage:	<i>False</i>
Process:	<i>True</i>
Transfer:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [location, type, size, etc. where accident originated]:

The contents of a reaction vessel were transferred according to the specifications on a refrigerated conveyor. The reaction foreseen had not occurred in the mixing vessel due to a wrong charging operation, therefore it was not the foreseen end product but mainly dimethyl sulphate (CAS 77-78-1) which was then transferred on the refrigerated conveyor (unforeseen reaction, different reaction product).

E. Suspected Cause(s)

Plant or Equipment:	<i>True</i>
Human:	<i>True</i>
Environmental:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [nature of defect, error, failure, etc; event sequence]:

The cause for the wrong dosage and the wrong reaction was a failure of the transfer pump (component failure), which pumps the initial product from the storage tank into the mixing vessel. The measuring instrumentation indicated clearly the absence of the initial substance (correct indication), but the employee in charge with operating the installation only recorded the circumstance without taking the necessary actions (human error of omission, took no action).

F. Immediate Effects

Human Deaths:	<i>False</i>
Human Injuries:	<i>False</i>
Ecological Harm:	<i>False</i>
National Heritage Loss:	<i>False</i>
Material Loss:	<i>False</i>
Community Disruption:	<i>False</i>
Other:	<i>True</i>

Brief description [on/off site, numbers, size, costs, habitat, etc.]:

some medical checks on workers, but no evidence of health problems found.

G. Emergency Measures Taken

On-Site Systems:	<i>True</i>
External Services:	<i>False</i>
Sheltering:	<i>False</i>
Evacuation:	<i>False</i>
Decontamination:	<i>False</i>
Restoration:	<i>False</i>
Other:	<i>True</i>

Brief description [on/off site, numbers, duration, type, etc.]:

The fire brigade of the company installed water curtains in order to dissolve the vapours. The water reached the frame channel over gutters (drains) in the ground and was pumped in a tank and was treated with ammonia solution in order to destroy the remaining amounts of dimethyl sulphate. Six workers were medically examined as preventive measure. There was no evidence of any symptoms or health problems (no health problems).

H. Immediate Lessons Learned

Prevention:	<i>False</i>
Mitigation:	<i>False</i>
Other:	<i>False</i>

Brief description [immediate precautions appropriate]:

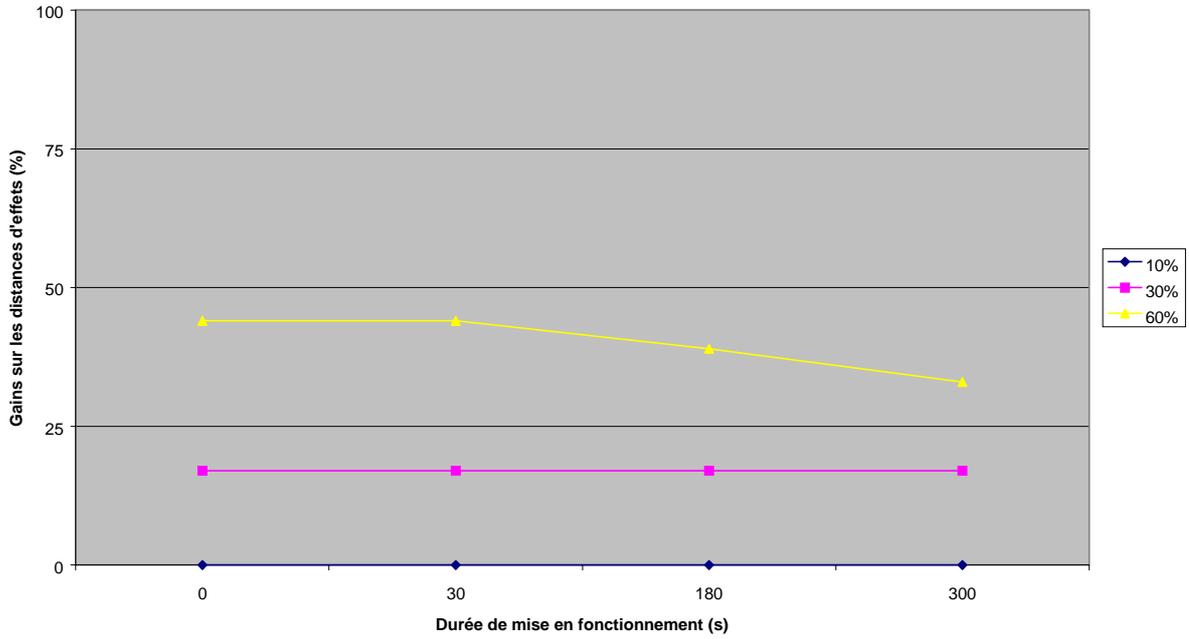
The following safety systems for avoiding wrong dosages were installed and tested: A flow control device was connected to the flow meter (additional control). The dosage of dimethyl sulphate is automatically accepted only when a certain amount of initial substance has been transferred from the storage tank into the reaction vessel (additional material concentration measuring and control device).

ANNEXE C

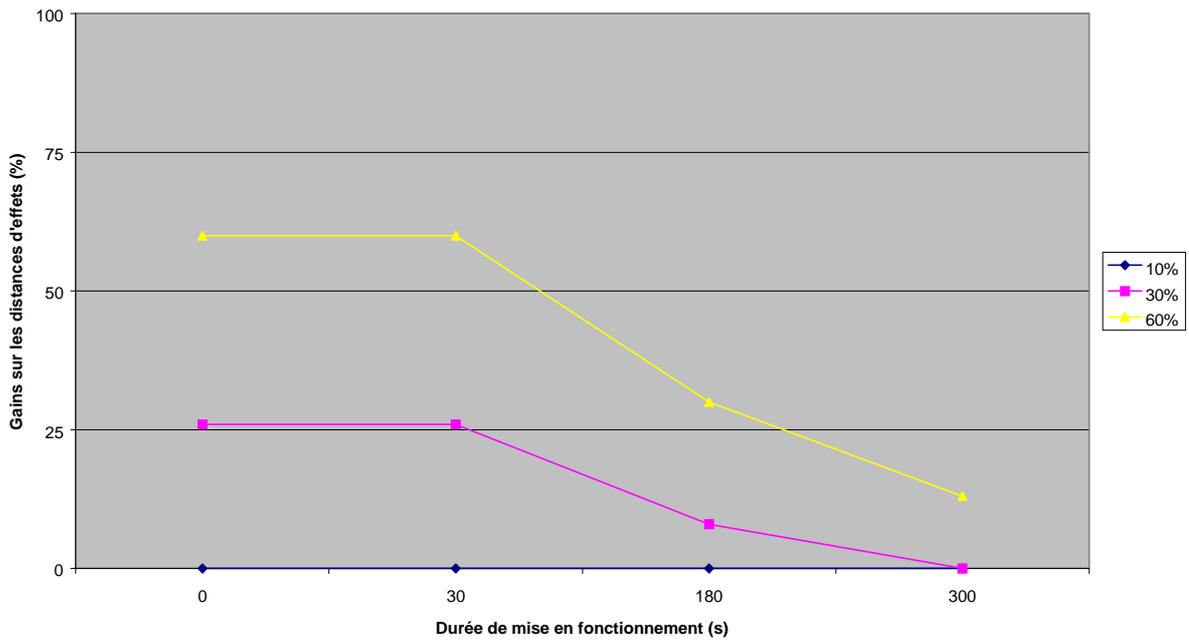
Graphiques

Influence d'un rideau d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour une météo (D,5,15) au seuil des effets létaux

1 pouce (D,5,15) SEL

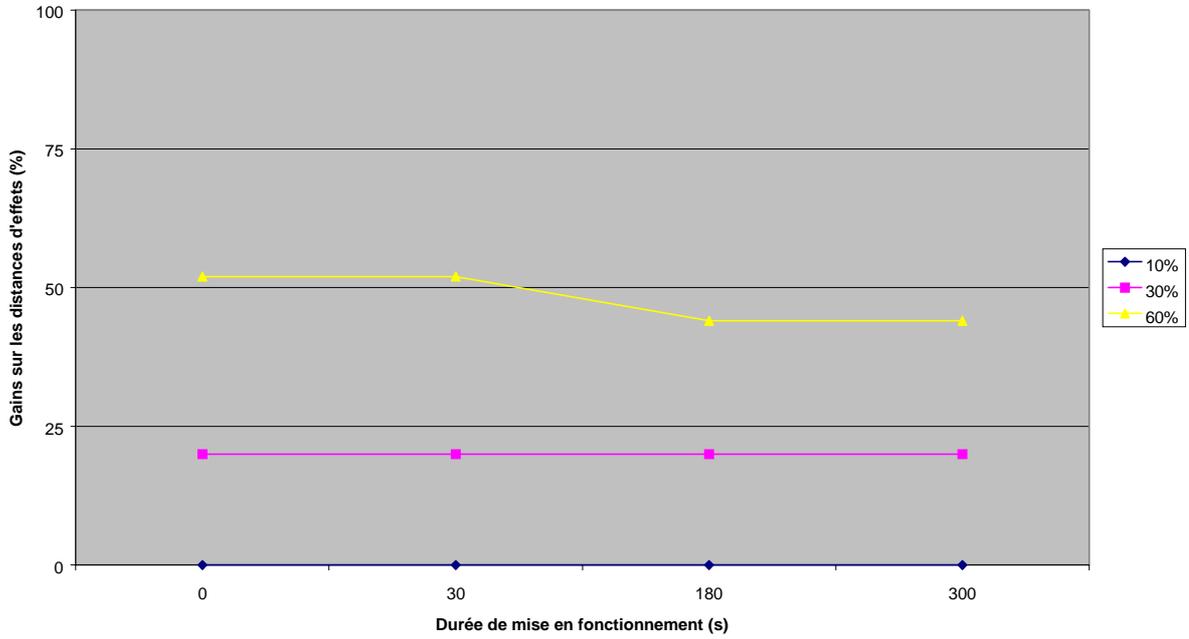


2 pouces (D,5,15) SEL

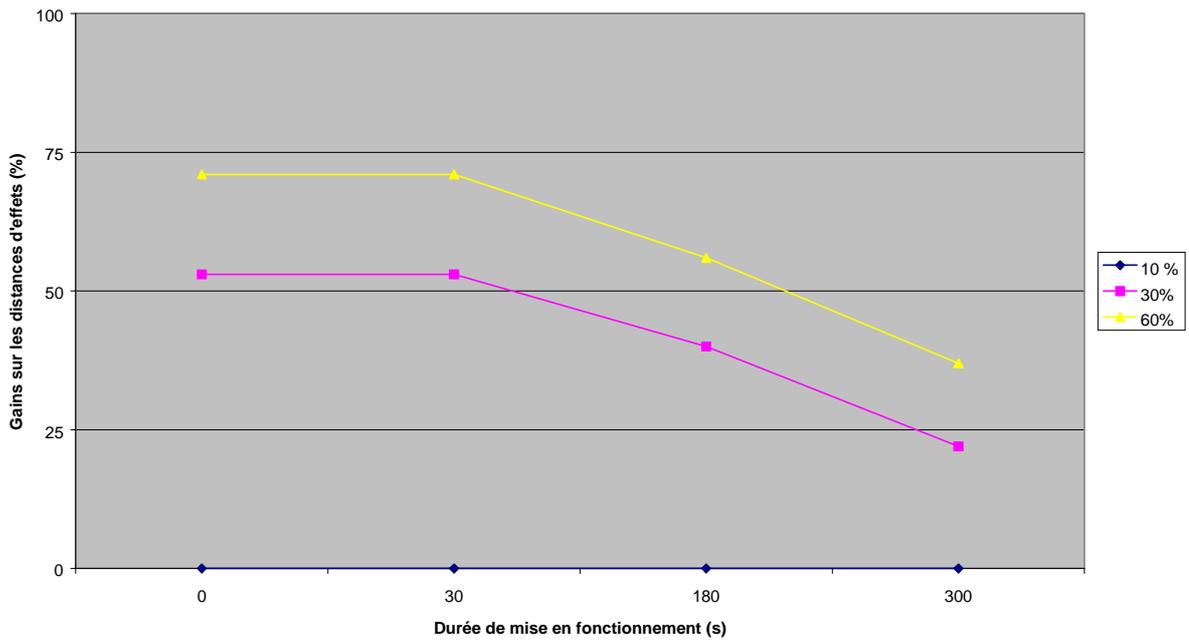


Influence d'un rideau d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour une météo (F,3,15) au seuil des effets létaux

1 pouce (F,3,15) SEL

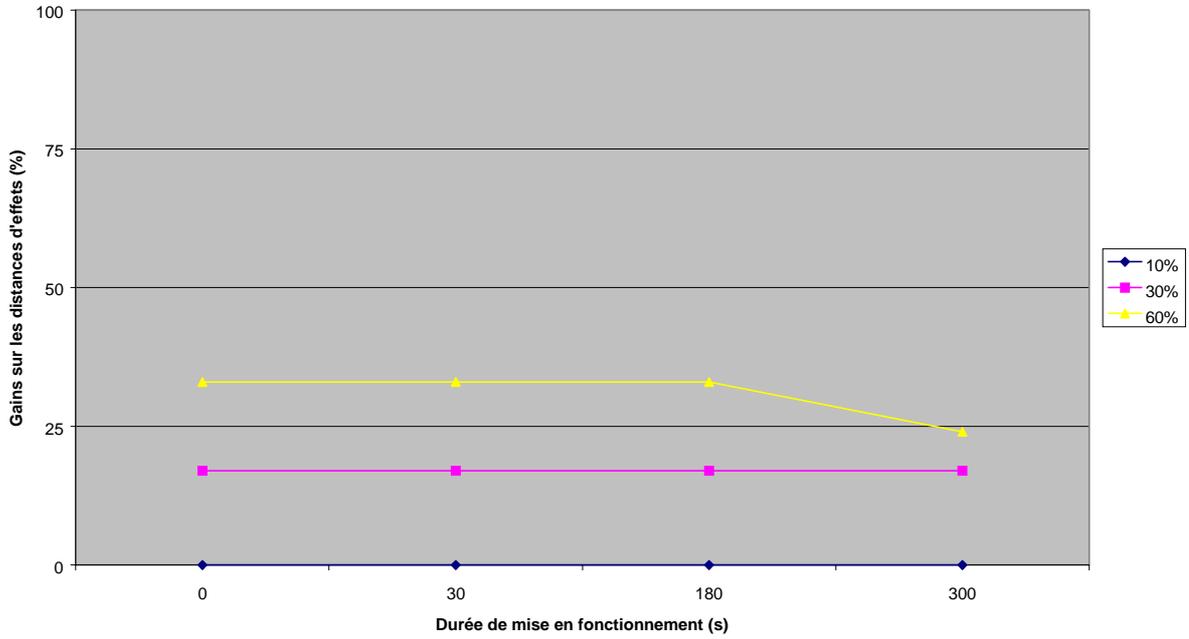


2 pouces (F,3,15) SEL

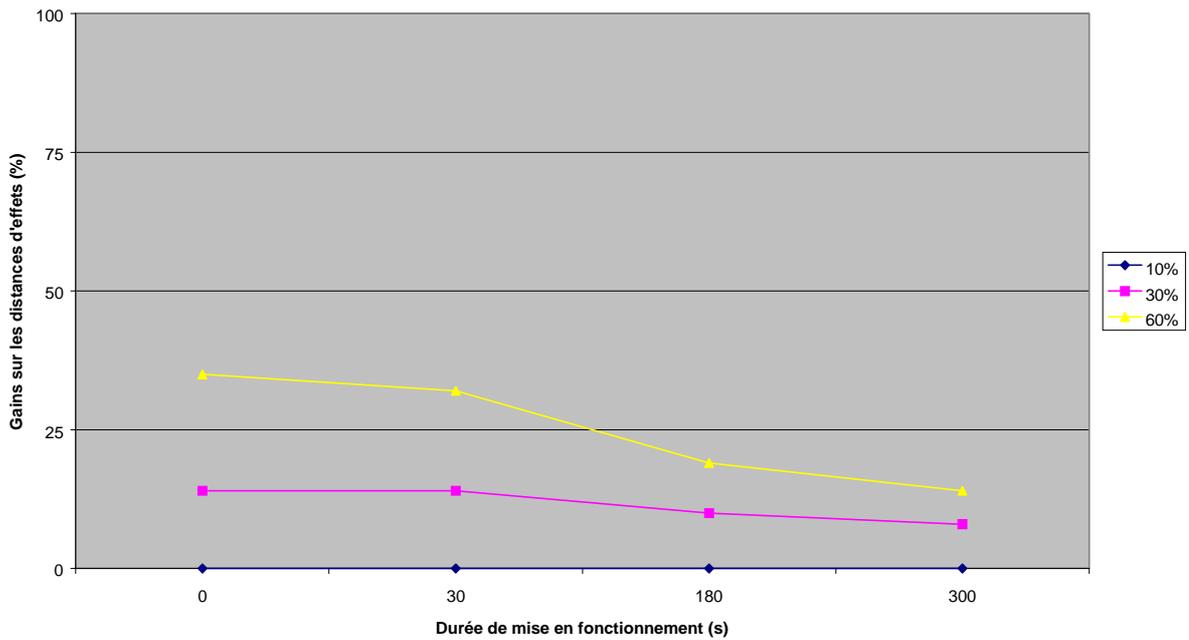


Influence d'un rideau d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour une météo (D,5,15) au seuil des effets irréversibles.

1 pouce (D,5,15) SEI

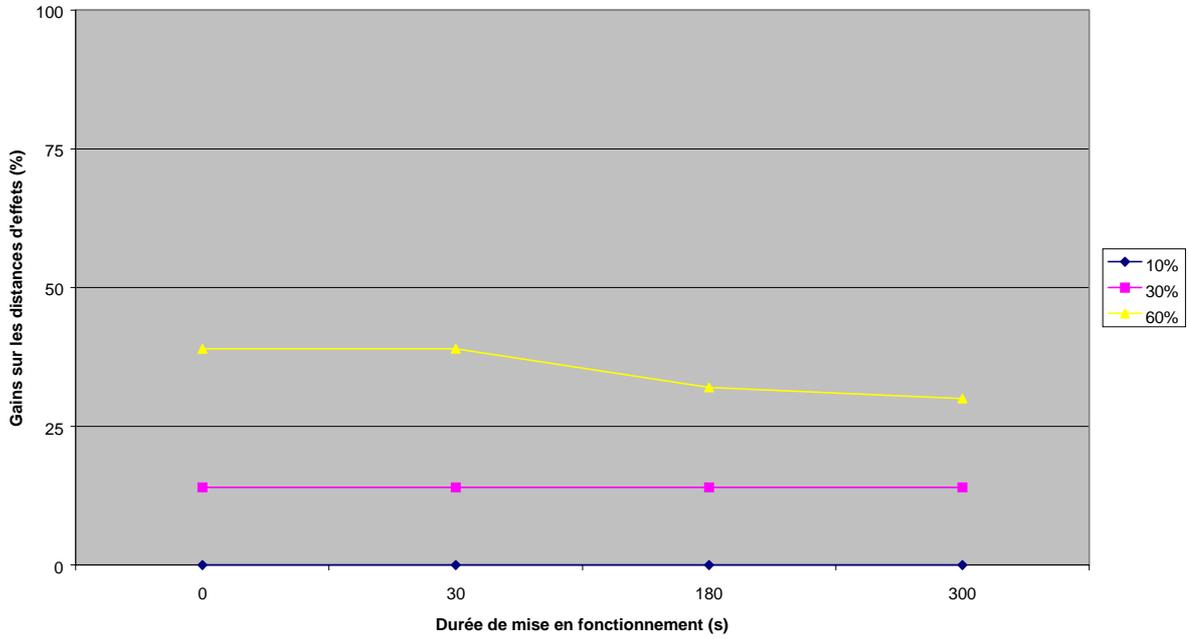


2 pouces (D,5,15) SEI



Influence d'un rideau d'eau sur les distances d'effets en fonction de la durée de mise en fonctionnement pour une météo (F,3,15) au seuil des effets irréversibles

1 pouce (F,3,15) SEI



2 pouces (F,3,15) SEI

