

NOTE

12 novembre 2014

DRA-14-141624-06616A

**NOTE RELATIVE AU PEROXYDE  
D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE**



## **Note relative au peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse**

**Direction des Risques Accidentels**

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Marc KAZMIERCZAK, Patricia VICOT

## PREAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérificateur	Vérification	Approbation
NOM	P. VICOT	M KAZMIERCZAK	G. CHANTELAUVE	F. ROUSSEAU
Qualité	Ingénieur Unité Caractérisation des Substances et Réactions Direction des Risques Accidentels	Chargé de mission  Direction des Ressources Humaines	Délégué Appui à l'Administration  Direction des Risques Accidentels	Chef du Pôle Substances et Procédés  Direction des Risques Accidentels
Visa				

## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>5</b>
<b>2. PEROXYDE D'HYDROGENE.....</b>	<b>7</b>
2.1 Fabrication (méthode actuelle).....	7
2.2 Propriétés.....	9
<b>3. UTILISATION INDUSTRIELLE.....</b>	<b>13</b>
<b>4. CLASSEMENT .....</b>	<b>17</b>
4.1 Au sens de la réglementation relative à la classification et à l'emballage des substances .....	17
4.1.1 Selon le CLP.....	17
4.1.2 Selon l'arrêté du 4 août 2005.....	19
4.2 Au sens de la réglementation du transport des marchandises dangereuses.....	20
4.2.1 Transport sur route (ADR (en vigueur)) .....	20
4.2.2 Transport aérien (ICAO-TI, IATA-DGR (en vigueur)).....	21
4.2.3 Transport par voie maritime (IMDG (en vigueur)) .....	21
4.3 Au sens de la réglementation ICPE.....	22
<b>5. ACCIDENTOLOGIE.....</b>	<b>23</b>
5.1 Fabrication de l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	24
5.1.1 Explosion/Incendie dans une unité de fabrication de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , JARRIE, Avril 1992.....	24
5.2 Stockage de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	25
5.2.1 Fuite sur une cuve de stockage de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , TOUL, Octobre 2013.....	25
5.2.2 Réaction exothermique de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SAINT-FLORENTIN TOUL, Octobre 2005 .....	26
5.3 Utilisation de l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	26
5.3.1 Explosion en cuve de fabrication utilisant de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , FORMERIE, Juillet 2005 .....	26
5.3.2 Décomposition exothermique d'une préparation contenant de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , FESSENHEIM, Septembre 2012 .....	27
5.4 Fin de vie.....	28
5.4.1 Décomposition exothermique de résidus de distillation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , conditionnés en GRV, CHALON SUR SAONE, Avril 2013 .....	28
5.4.2 Décomposition de déchet contenu dans une citerne, LIMAY, Juillet 2007.....	29

<b>6. DANGERS ASSOCIES AU PEROXYDE D'HYDROGENE .....</b>	<b>31</b>
<b>7. BONNES PRATIQUES .....</b>	<b>35</b>
7.1 Recommandations générales pour le stockage.....	35
7.2 Matières recommandées .....	39
7.3 Recommandations générales pour l'emploi du peroxyde d'hydrogène .....	41
7.4 Sécurité du personnel.....	42
<b>8. RETOUR D'EXPERIENCE .....</b>	<b>45</b>
8.1 Process - évaporateur de l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . .....	45
8.2 Stockage /process – emballage thermique au stockage .....	46
8.3 Stockage/ Process – émission de nuage toxique .....	48
8.4 Transport en citerne routière .....	50
<b>9. CONCLUSION .....</b>	<b>51</b>
<b>10. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>55</b>
<b>11. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>57</b>
<b>12. LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES .....</b>	<b>58</b>

## 1. INTRODUCTION

Le présent rapport s'inscrit dans le cadre du programme DRA-82 « Prévention des risques associés aux matériaux énergétiques », opération A2 « Peroxyde d'hydrogène ».

Le peroxyde d'hydrogène (synonyme eau oxygénée) est une molécule simple, identifiée en 1818, dont la fabrication et l'utilisation sont mondiales. Le peroxyde d'hydrogène est de plus en plus utilisé pour remplacer certains produits ayant de fortes contraintes réglementaires dans les industries telles que celles de la fabrication de papier et de carton, celles de fabrication de micro-circuits imprimés.

Même si le peroxyde d'hydrogène est bien connu dans la littérature, les risques qu'il peut présenter peuvent être minorés ou non évalués.

Aussi ce document a pour but de faire un bilan sur l'utilisation industrielle de  $H_2O_2$ , les dangers associés et le retour d'expérience.

Les travaux de l'année 2014 concernant le peroxyde d'hydrogène ont porté sur :

- Le peroxyde d'hydrogène (sa fabrication, ses propriétés),
- L'utilisation industrielle,
- Le classement réglementaire aux sens des réglementations du transport des matières dangereuses, des installations classés, CLP,
- L'accidentologie,
- Les dangers associés,
- Les bonnes pratiques,
- Le retour d'expérience.



## 2. PEROXYDE D'HYDROGENE

Le peroxyde d'hydrogène a longtemps été considéré comme instable, du fait des nombreuses tentatives pour le séparer de l'eau. Cette instabilité est due aux impuretés de métaux de transitions présentes en solutions, même en très faible quantité, qui catalysent la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Le chimiste français Thénard identifie le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) en 1818 à la suite d'expériences sur le peroxyde de baryum. Cette découverte est à l'origine de la première méthode industrielle de préparation du peroxyde d'hydrogène, entre 1870 et 1880.

Le procédé consiste à acidifier une solution de peroxyde de baryum ( $BaO_2$ ) par l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) dilué, en présence d'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) :



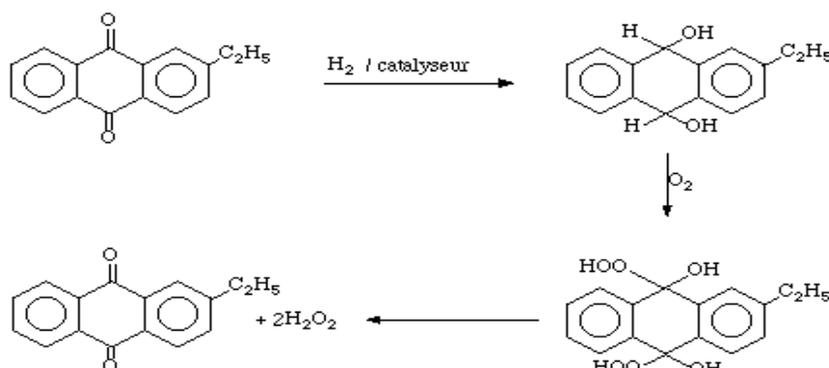
L'acide chlorhydrique en se reformant joue le rôle de catalyseur.

À partir de 1910, le procédé utilisant le peroxyde de baryum est supplanté par le procédé électrolytique. Il consiste à produire du peroxyde d'hydrogène par électrolyse de l'acide sulfurique ou de l'hydrogénosulfate d'ammonium avec oxydation anodique, puis hydrolyse de l'acide peroxodisulfurique  $H_2S_2O_8$  ou du peroxodisulfate d'ammonium formé. Les solutions sont de plus en plus concentrées et stables en raison de l'évolution des techniques de distillation.

Le procédé d'auto-oxydation d'une alkylanthraquinone fut développé durant la dernière guerre mondiale et remplace les deux autres procédés cités précédemment. Même si le procédé est coûteux en investissement, il est le seul à permettre la production de peroxyde d'hydrogène concentré (> 40 % masse en sortie de cycle organique) à un coût compétitif.

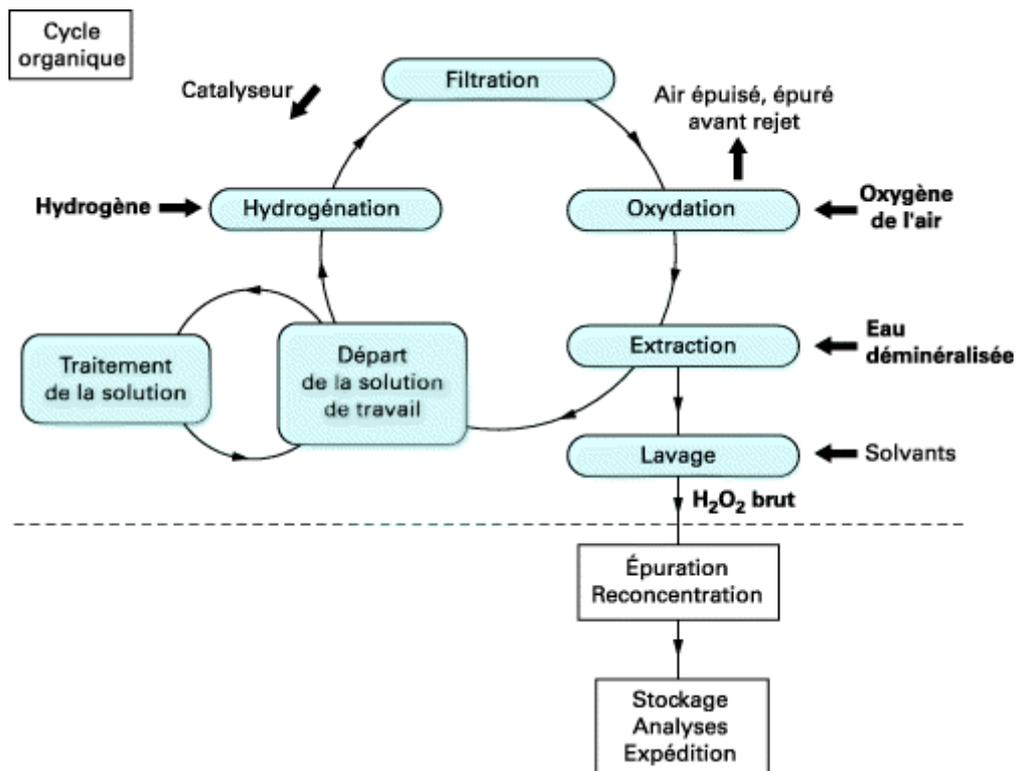
### 2.1 FABRICATION (METHODE ACTUELLE)

La fabrication du peroxyde d'hydrogène est réalisée selon le procédé d'auto-oxydation basé sur la réduction d'une alkylanthraquinone en anthraquinol suivie de son oxydation. Lors de cette réaction, l'anthraquinone est régénérée et le peroxyde d'hydrogène se forme.



La solution d'alkylantraquinone, en général l'éthyl-2 anthraquinone, dans un solvant organique non miscible dans l'eau est hydrogénée en présence de catalyseur (palladium sur  $Al_2O_3$ ) en hydroquinone. La solution est ensuite filtrée afin d'éviter tout entraînement de palladium. Elle est oxydée par le dioxygène de l'air en un mélange d'hydroxyhydroperoxydes. Ce mélange se décompose en  $H_2O_2$  et quinone de départ.

Le peroxyde d'hydrogène est séparé de la phase organique par extraction à l'eau. Sa concentration est de l'ordre de 40% à 45%. Une distillation permet de concentrer le peroxyde d'hydrogène à 50%, 60% ou 70%, valeurs de concentrations commerciales les plus couramment utilisées.



**Figure 1 : Schéma de principe pour la fabrication d' $H_2O_2$  par le procédé anthraquinone**

Les pressions sont proches de la pression atmosphérique et les températures d'hydrogénation et d'oxydation comprises entre 55 et 80°C. Le rendement en hydrogène du cycle organique est supérieur à 95%.

Les réactions de production de  $H_2O_2$  étant exothermiques, les réacteurs, en aluminium ou acier inoxydable, sont refroidis par de l'eau.

## 2.2 PROPRIETES

### Ses propriétés physiques

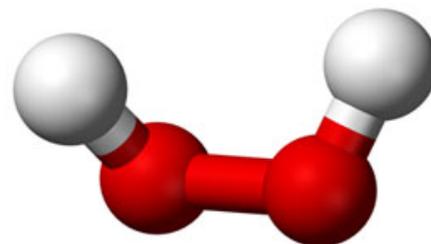
Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique, constitué de deux atomes d'hydrogène et de deux atomes d'oxygène et de formule  $H_2O_2$ .

Sa masse molaire est de 34,0147 g/mol.

Il se présente sous la forme d'un liquide incolore, légèrement plus visqueux que l'eau.

Il a une odeur piquante, qui augmente bien entendu avec la concentration.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose dans une réaction exothermique de dismutation en eau et en oxygène dans des proportions dépendantes de la présence d'impuretés et de stabilisants.



98 kJ/mol d' $H_2O_2$

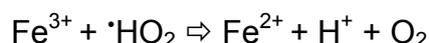
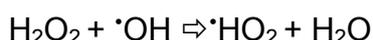
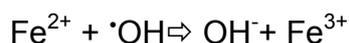
2882 kJ/kg

La réaction de dismutation est lente et les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène peuvent être conservées longtemps sous certaines conditions.

Le peroxyde d'hydrogène dit "stabilisé" contient des agents permettant de complexer ou d'adsorber les impuretés en solution. Ces agents stabilisants sont par exemple des phosphates, stanates ou silicates de sodium, de l'acide phosphorique ou bien encore de l'acétanilide.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être catalysée avec des substances solubles incompatibles, même à des teneurs très faibles (quelques ppm). Cette décomposition dite « décomposition homogène » arrive avec une vaste gamme de polluants, particulièrement les sels métalliques (par exemple : cuivre, le chrome, le fer, le vanadium, le tungstène, le manganèse, le molybdène et le platine).

A titre indicatif, le mécanisme de décomposition par le fer est une série de réactions en chaîne expliquent la rapide décomposition du peroxyde d'hydrogène par de petites quantités de catalyseurs.



Dans le cas de mise en contact avec des matières solides insolubles, une décomposition rapide du peroxyde d'hydrogène peut se produire. On parle alors de « décomposition hétérogène » dont la vitesse de réaction varie fortement en fonction de la nature et de l'état de surface. Ces catalyseurs sont des oxydes et hydroxydes de métaux comme le platinium, l'osmium, l'argent.

A titre d'exemple, la décomposition du peroxyde d'hydrogène avec de l'argent est  $10^7$  fois plus rapide que celle avec le polyéthylène.

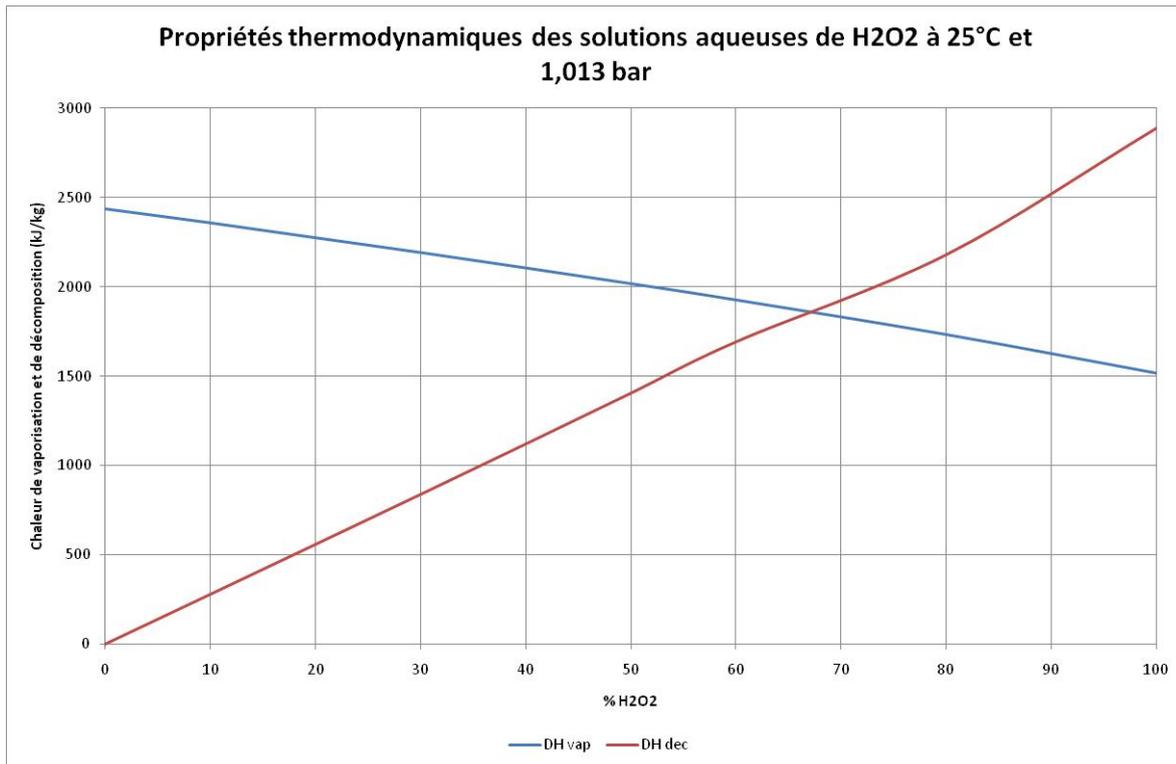
Dans la figure et tableau suivants, sont reprises certaines propriétés physiques du peroxyde d'hydrogène.

Paramètres	Unité	Concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% par masse)						
		10	30	35	50	60	70	100
Densité à 20°C	g/cm <sup>3</sup>	1,03	1,11	1,13	1,20	1,24	1,29	1,45
Température de fusion	°C	-6	-26	-33	-52	-56	-40	-0,43
Température d'ébullition	°C	102	106	108	114	119	125	150,2 <sup>1</sup>
Pression de vapeur totale (30°C)	kPa	-	3,333	3,200	2,400	1,867	1,467	0,373
Volume O <sub>2</sub> libéré (°C, 1atm) pour 1 litre de préparation	litre	34	110	130	197	245	297	477

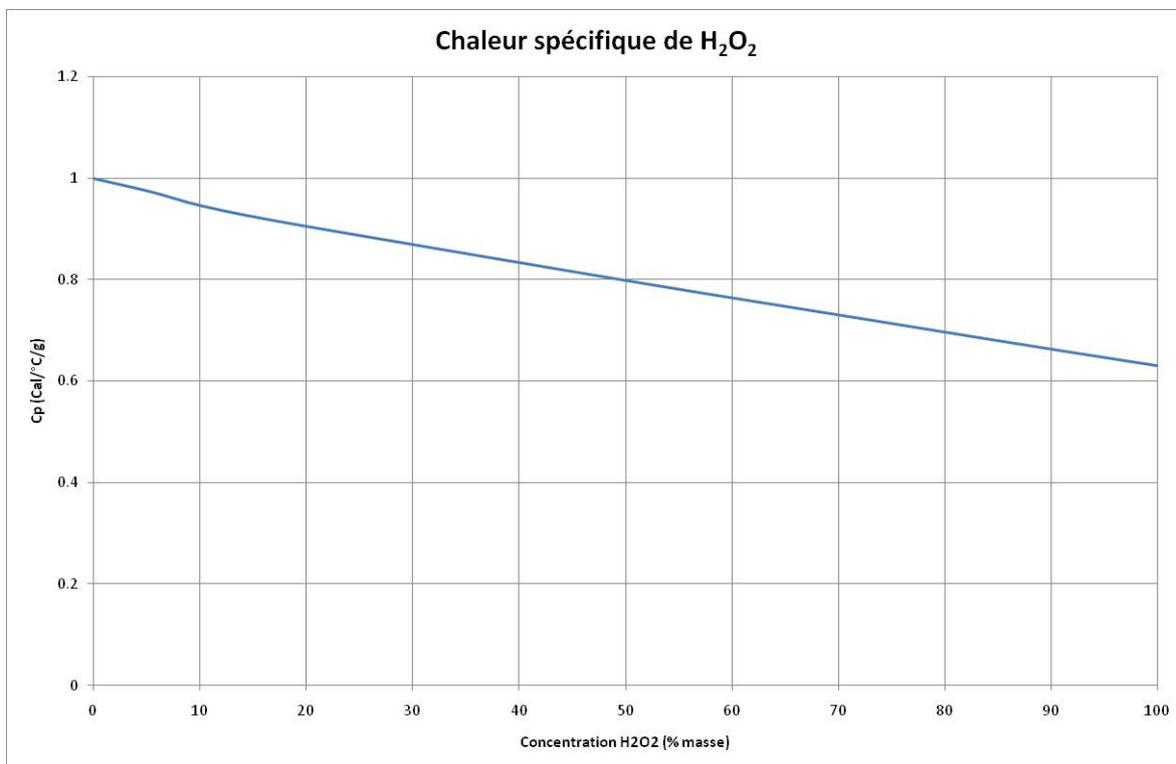
**Tableau 1 : Propriétés physiques du peroxyde d'hydrogène en fonction de sa concentration**

---

<sup>1</sup> Température de décomposition du peroxyde d'hydrogène à 100%



**Figure 2 : Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à 25°C et 1,013 bar**



**Figure 3 : Chaleur spécifique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction de la concentration**

## Ses propriétés toxicologiques

Le peroxyde d'hydrogène a des propriétés toxiques même à de faible concentration. Il est repris les différents risques qu'il présente :

- ✓ **Effet sur la peau** Dès 5% (w/w) de concentration, le peroxyde d'hydrogène peut causer des irritations ou des brûlures. La gravité augmente avec la concentration.
- ✓ **Effet sur les yeux** : Avec les solutions de 6 % w/w et plus, des dégâts peuvent être sévères et permanents.
- ✓ **Effet d'ingestion**: l'ingestion peut causer des brûlures de la bouche, de la gorge, de l'oesophage et de l'estomac.
- ✓ **Effet par inhalation**: L'inhalation de vapeurs ou de brouillards de peroxyde d'hydrogène est irritante pour les voies respiratoires.

La valeur d'expositions professionnelles est :

- 1 ppm (1,4 mg/m<sup>3</sup>) pour une journée de travail normal de 8 heures, cinq jours par semaine (semaine normale de 40 heures) (TWA),
- 2 ppm (1,4 mg/m<sup>3</sup>) pour les limites d'exposition à court terme (STEL),
- 75 ppm (105 mg/m<sup>3</sup>) pour le danger immédiat pour la vie ou la santé (IDLH).

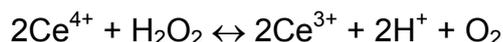
## Ses propriétés chimiques

Le peroxyde d'hydrogène réagit

- ✓ Comme un oxydant, par transfert soit d'oxygène, soit d'électrons,
- ✓ Comme un réducteur

Il peut être employé comme réducteur vis-à-vis d'agents oxydants forts, comme l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium, le sulfate de cérium...

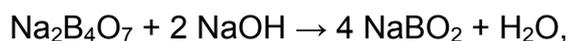
Exemple de réactions avec production d'oxygène gazeux :



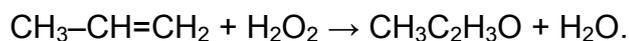
- ✓ Pour former d'autres composés de peroxydes minéraux (perborate), d'époxydes organiques (oxyde de propylène), peroxydes inorganiques et organiques (préparation à base d'acide péracétique et de peroxyde d'hydrogène en mélange)

Exemples :

- ➡ perborate de sodium produit à partir de borax, d'hydroxyde de sodium et de peroxyde d'hydrogène



- ➡ L'oxyde de propylène obtenu par oxydation du propylène par le peroxyde d'hydrogène



- ✓ Pour former des composés d'addition

Exemple : le percarbonate :  $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$

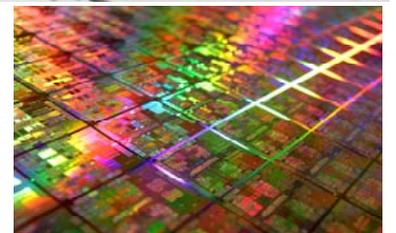
### 3. UTILISATION INDUSTRIELLE

Le peroxyde d'hydrogène a connu une croissance importante lors des deux dernières décennies. Son utilisation dans l'industrie est variée.

Jusqu'au début des années 80, la demande en peroxyde d'hydrogène était répartie en parts égales entre le blanchissant de pulpe, la synthèse chimique et le blanchissant textile. Cependant dans les années 1990, cette demande a changé. L'utilisation du peroxyde d'hydrogène reste importante dans l'industrie papetière mais de nouveaux marchés apparaissent avec l'utilisation dans le contrôle de la pollution et dans le traitement des eaux, comme on peut le constater ci-après.

#### Ses domaines d'utilisation :

- Utilisation dans l'industrie chimique : synthèse (composés epoxy, acides péraoxides, persulfates, peroxydes organiques, polymères, polyuréthanes, etc)
- Utilisation dans l'industrie de l'eau: traitement des eaux d'épuration et de l'eau potable,
- Utilisation dans les traitements de rejets gazeux,
- Utilisation dans l'agriculture (agent nettoyant),
- Utilisation dans l'industrie minière,
- Utilisation dans l'industrie papetière : la cellulose et traitement du vieux papier (agent blanchissant),
- Utilisation dans l'industrie du textile, du bois (agent blanchissant),
- Utilisation dans l'industrie électronique (ex circuits imprimés, wafers),
- Utilisation dans l'industrie métallique (ex décapage de surface métallique),
- Utilisation dans l'industrie pharmaceutique (pour les synthèses),
- Utilisation dans de nombreux secteurs comme désinfectant :
  - ✓ Dans l'industrie de la blanchisserie,
  - ✓ Dans l'industrie des boissons (nettoyage des bouteilles en verre),
  - ✓ Dans le milieu hospitalier (mélange avec acide péraoxétique),
  - ✓ Dans l'industrie du traitement de l'eau de piscines (en remplacement des produits chlorés),



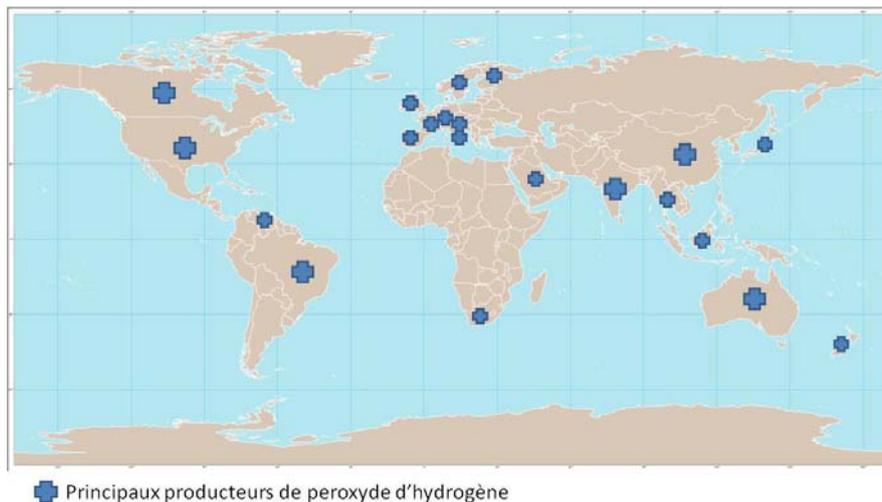
- Utilisation dans le domaine de la décontamination  
par exemple : des avions contaminés par neurotoxiques (US) et des sols (ex en Alsace, sur le site de l'ancienne raffinerie d'Herlisheim),
- Utilisation dans l'industrie cosmétique.

### Sa production mondiale

Le marché de cette molécule simple est mondial en raison de ses nombreuses utilisations.

Aujourd'hui, avec le développement du marché mondial, des usines de production sont construites en Asie, en Chine, en Europe de l'est, en Arabie Saoudite et en Amérique du Nord par les géants tels que les Sociétés Solvay, BASF, ARKEMA.

A titre d'exemple, la Société Solvay a des sites de productions réparties dans 15 pays : Belgique, Royaume-Uni, Portugal, Allemagne, Italie, Finlande, Brésil, États-Unis, Chine, Espagne, Slovénie, Australie, Japon, Inde, Thaïlande et Arabie Saoudite. En 2013, la société a produit sur l'ensemble de ses sites 906 000 tonnes de peroxyde d'hydrogène.



**Figure 4 : Sites de productions des principaux producteurs de  $H_2O_2$**

Les quelques chiffres suivants permettent d'évaluer la production mondiale et de l'Union Européenne (source Eurostat).

Production en 2012	Tonnage
<b>Mondiale</b>	<b>3 millions</b>
<b>Union Européenne</b>	961 133
<b>Allemagne</b>	229 799
<b>Belgique</b>	110 908
<b>Espagne</b>	47 040
<b>France (pour la Société Arkema)</b>	115 000
<b>Finlande</b>	131 107
<b>Italie</b>	31 052
<b>Portugal</b>	24 248

**Tableau 2 : Production en 2012 du peroxyde d'hydrogène**

### Liste des producteurs, utilisateurs en Europe,

Cette liste n'est pas exhaustive mais permet de citer un certain nombre de producteurs de peroxyde d'hydrogène ainsi que d'utilisateurs en Europe (réf [9]).

Producteurs / Utilisateurs de peroxyde d'hydrogène	Pays
Akzo Nobel Pulp and Performance Chemicals	Suisse, Norvège
Arkema	France, Allemagne
Asia Union Electronic Chemical Corporation	Allemagne
Basf Interox H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Production SA	Belgique
Belinka Perkemija d.o.o.	Slovénie
Ercros SA	Espagne
Evonik Degussa	Allemagne, Belgique, Autriche
FMC Chemicals Netherlands	Les Pays Bas
FMC Foret S.A.	Espagne
Kemira	Finlande, Suisse, Les Pays Bas
L'OREAL	Espagne, France, Slovénie
Makhteshim Agan Holding BV	Les Pays Bas
Mitsubishi Gas Chemical Europe GmbH	Allemagne
Solvay	Allemagne, Angleterre, Belgique, Finlande, Italie, Portugal
Zakłady Azotowe "Puławy" S.A	Pologne

**Tableau 3 : Liste de producteurs et d'utilisateurs de peroxyde d'hydrogène en Europe**



## 4. CLASSEMENT

Le peroxyde d'hydrogène (synonyme eau oxygénée) est enregistré sous les numéros suivants :

<b>Numéro CAS</b>	<b>7722-84-1</b>
<b>Numéro CE (EINECS)</b>	<b>231-765-0</b>
<b>Numéro Index</b>	<b>008-003-00-9 (solutions aqueuses)</b>

**Tableau 4 : Numéros CAS, CE et Index du peroxyde d'hydrogène**

Ce produit est suffisamment connu pour être classé au sens des réglementations du transport des matières dangereuses et relatives à la classification et à l'étiquetage.

### **4.1 AU SENS DE LA REGLEMENTATION RELATIVE A LA CLASSIFICATION ET A L'EMBALLAGE DES SUBSTANCES**

Les informations sur les classements du peroxyde d'hydrogène selon la réglementation relative à la classification, l'emballage des substances proviennent du site ECHA [8] ou des documents de l'INRS [9] et du Groupe CEFIC [10].

#### **4.1.1 Selon le CLP**

Les dangers, que présente le peroxyde d'hydrogène, varient, bien entendu, en fonction de sa concentration, au sens de la réglementation CLP.

Nous reprenons dans le Tableau 5, la classification et l'étiquetage associé pour le peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse.

Concentration	Classification, Mentions de danger	Etiquetage
$C \geq 70\%$	<p><b>Liquide comburant cat.1</b> H271 – Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant.</p> <p><b>Corrosion Cutanée cat.1A</b> H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p><b>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique cat. 3</b> H335 – Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p><b>Toxicité aiguë cat.4</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion. H332 – Nocif par inhalation.</p> <p><b>Danger chronique, cat.3</b> H412 – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	 <p>Danger</p>
$50\% \leq C < 70\%$	<p><b>Liquide comburant cat.2</b> H272 – Peut aggraver un incendie; comburant.</p> <p><b>Corrosion Cutanée cat.1B</b> H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p><b>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique cat. 3</b> H335 – Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p><b>Toxicité aiguë cat.4</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion. H332 – Nocif par inhalation.</p> <p><b>Danger chronique, cat. 3</b> H412 – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	 <p>Danger</p>
$35\% \leq C < 50\%$	<p><b>Irritation Cutanée cat.2</b> H315 – Provoque une irritation cutanée.</p> <p><b>Lésions Oculaires graves cat.1</b> H318 – Provoque des lésions oculaires graves.</p> <p><b>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique cat. 3</b> H335 – Peut irriter les voies respiratoires.</p> <p><b>Toxicité aiguë cat.4</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion.</p> <p><b>Danger chronique, cat. 3</b> H412 – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	 <p>Danger</p>
$25\% \leq C < 35\%$	<p><b>Lésions Oculaires graves cat.1</b> H318 – Provoque des lésions oculaires graves.</p> <p><b>Toxicité aiguë cat.4</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion.</p> <p><b>Danger chronique, cat. 3</b> H412 – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.</p>	 <p>Danger</p>
$8\% \leq C < 25\%$	<p><b>Lésions Oculaires graves cat.1</b> H318 – Provoque des lésions oculaires graves.</p> <p><b>Toxicité aiguë cat.4</b> H302 – Nocif en cas d'ingestion.</p>	 <p>Danger</p>
$5\% \leq C < 8\%$	<p><b>Irritation Oculaires cat.2</b> H319 – Provoque une sévère irritation des yeux.</p>	 <p>Danger</p>
$C < 5\%$	Pas de danger	

**Tableau 5 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène au sens du règlement CLP**

#### 4.1.2 Selon l'arrêté du 4 août 2005

Nous reprenons ci-dessous, la classification selon l'arrêté du 4 Août 2005 (ref [4]), relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances.

Concentration	Classification, symbole et Phrase de risque	Etiquetage
$C \geq 70\%$	<b>O, Comburant, C Corrosif</b> <b>R5</b> – Danger d'explosion sous l'action de la chaleur <b>R8</b> – Favorise l'inflammation des matières combustibles <b>R35</b> – Provoque de graves brûlures <b>R20/22</b> – Nocif par inhalation et par ingestion	 O - Comburant  C - Corrosif
$50\% \leq C < 70\%$	<b>O, Comburant, C Corrosif</b> <b>R8</b> – Favorise l'inflammation des matières combustibles <b>R34</b> – Provoque des brûlures <b>R20/22</b> – Nocif par inhalation et par ingestion	 O - Comburant  C - Corrosif
$35\% \leq C < 50\%$	<b>Xn, Nocif</b> <b>R22</b> – Nocif en cas d'ingestion <b>R37/38</b> – Irritant pour les voies respiratoires et la peau <b>R41</b> – Risque de lésions oculaires graves	 Xn - Nocif
$8\% \leq C < 35\%$	<b>Xn, Nocif</b> <b>R22</b> – Nocif en cas d'ingestion <b>R41</b> – Risque de lésions oculaires graves	 Xn - Nocif
$5\% \leq C < 8\%$	<b>Xi Irritant</b> <b>R36</b> – Irritant pour les yeux.	 Xi - Irritant
$C < 5\%$	Pas de danger	

**Tableau 6 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène selon l'ancienne réglementation**

## 4.2 AU SENS DE LA REGLEMENTATION DU TRANSPORT DES MARCHANDISES DANGEREUSES

En fonction de la concentration d'hydrogène, son classement varie au sens de la réglementation du transport des matières dangereuses. Nous reprenons ci-après en fonction des concentrations, les informations relatives à la classe, à son groupe d'emballage, son numéro ONU et la désignation officielle associée.

### 4.2.1 Transport sur route (ADR (en vigueur))

Ces informations proviennent de l'ADR, Accord européen relatif au transport des marchandises dangereuses par route, en vigueur ([2]).

Concentration	N°ONU, Désignation Officielle Classe et Groupe d'emballage	Etiquetage
$C > 70\%$	<b>ONU 2015</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE STABILISEE contenant plus de 70% de peroxyde d'hydrogène <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage I</b>	 5.1
$60\% < C \leq 70\%$	<b>ONU 2015</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE STABILISEE contenant plus de 60% de peroxyde d'hydrogène mais au maximum 70% de peroxyde d'hydrogène <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage I</b>	 5.1
$20\% \leq C \leq 60\%$	<b>ONU 2014</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au moins 20% mais au maximum 60% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage II</b>	 5.1 + 8
$8\% \leq C < 20\%$	<b>ONU 2984</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au minimum 8% mais moins de 20% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage III</b>	 5.1
$8\% < C$	Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène contenant moins de 8% de cette matière ne sont pas soumises aux prescriptions de l'ADR	-
Cas particulier	<b>ONU 3149</b> PEROXYDE D'HYDROGENE ET ACIDE ACETIQUE EN MELANGE avec acide(s), eau et au plus 5% d'acide peroxyacétique, STABILISE <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage II</b>	  5.1 + 8

**Tableau 7 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport sur route**

#### 4.2.2 Transport aérien (ICAO-TI, IATA-DGR (en vigueur))

Ces informations proviennent de l'ICAO-TI (Technical Instructions for The Safe Transport of Dangerous Goods by Air) et IATA-DGR (Association Internationale du Transport Aérien – Dangerous Goods Regulations), relatif au transport des marchandises dangereuses par voie aérienne, en vigueur.

Concentration	N°ONU, Désignation Officielle Classe et Groupe d'emballage	Etiquetage
<b>C &gt;40%</b>	<b>Transport interdit</b>	
<b>20% ≤ C ≤ 40%</b>	<b>ONU 2014</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au moins 20% mais au maximum 60% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage II</b>	 5.1 + 8
<b>8% ≤ C &lt; 20%</b>	<b>ONU 2984</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au minimum 8% mais moins de 20% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage III</b>	 5.1

**Tableau 8 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport aérien**

#### 4.2.3 Transport par voie maritime (IMDG (en vigueur))

Ces informations proviennent du code IMDG (code maritime international des marchandises dangereuses), relatif au transport maritime.

Concentration	N°ONU, Désignation Officielle Classe et Groupe d'emballage	Etiquetage
<b>C &gt; 60%</b>	<b>ONU 2015</b> PEROXYDE D'HYDROGENE STABILISE ou PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE stabilisé contenant plus de 60% de peroxyde d'hydrogène <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage I</b>	 5.1
<b>20% ≤ C ≤ 60%</b>	<b>ONU 2014</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au moins 20% mais au maximum 60% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage II</b>	 5.1 + 8
<b>8% ≤ C &lt; 20%</b>	<b>ONU 2984</b> PEROXYDE D'HYDROGENE EN SOLUTION AQUEUSE contenant au minimum 8% mais moins de 20% de peroxyde d'hydrogène (stabilisée selon les besoins) <b>Classe 5.1, Groupe d'Emballage III</b>	 5.1
<b>8% &lt; C</b>	Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène contenant moins de 8% de cette matière ne sont pas soumises aux prescriptions de l'IMDG	-

**Tableau 9: Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport par voie maritime**

### 4.3 AU SENS DE LA REGLEMENTATION ICPE

Selon la réglementation actuelle, la seule catégorie de danger retenue pour le peroxyde d'hydrogène est «Liquide Comburant».

En fonction de sa concentration, il sera soumis à la rubrique 1200 « COMBURANTS (FABRICATION, EMPLOI OU STOCKAGE DE SUBSTANCES OU MELANGES) » (ref [6]).

A partir 1<sup>er</sup> juin 2015 (Décret n°2014-285 du 3 mars 2014 (ref [7])), le peroxyde d'hydrogène, en fonction des mentions de danger et des catégories associées, sera soumis aux rubriques de la nomenclature ICPE. Dans le Tableau 10, il est fait l'inventaire des mentions de danger du peroxyde organiques et détermination des rubriques ICPE correspondantes.

Mention de danger	Catégorie associées / Signification des mentions	Rubriques de la nomenclature des ICPE
H271	<b>Liquide comburant cat.1</b> Peut provoquer un incendie ou une explosion; comburant puissant.	4441
H272	<b>Liquide comburant cat.2</b> Peut aggraver un incendie; comburant.	4441
H314	<b>Corrosion Cutanée cat.1A</b> Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.	-
H314	<b>Corrosion Cutanée cat.1B</b> Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.	-
H315	<b>Irritation Cutanée cat.2</b> Provoque une irritation cutanée.	-
H318	<b>Lésions Oculaires graves cat.1</b> Provoque des lésions oculaires graves.	-
H319	<b>Irritation Oculaires cat.2</b> Provoque une sévère irritation des yeux.	-
H335	<b>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique cat. 3</b> Peut irriter les voies respiratoires.	-
H302	<b>Toxicité aiguë cat.4</b> Nocif en cas d'ingestion.	-
H332	<b>Toxicité aiguë cat.4</b> Nocif par inhalation.	-
H412	<b>Danger chronique, cat. 3</b> Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	-

**Tableau 10 : Inventaire des mentions de danger du peroxyde d'hydrogène et détermination des rubriques ICPE correspondantes**

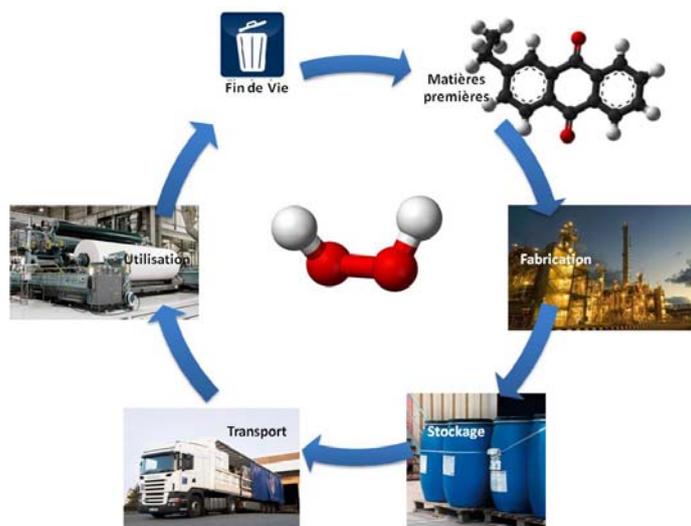
## 5. ACCIDENTOLOGIE

Le peroxyde d'hydrogène est une molécule développée depuis de nombreuses années et dont les dangers qu'il présente sont connus et bien documentés. Mais en raison de l'utilisation variée et dans des domaines en pleine évolution, les risques peuvent être minorés ou non évalués.

Une recherche des accidents impliquant le peroxyde d'hydrogène a été effectuée :

- ✓ Dans la base de données BARPI en utilisant les mots clés tels que «peroxyde d'hydrogène», «eau oxygénée», «emballage».
- ✓ Dans la littérature.  
A titre d'exemple, la NASA a effectué le même exercice en 2005 (ref. [16]). Soixante –dix accidents / incidents impliquant le peroxyde d'hydrogène ont été référencés aux Etats-Unis, en s'appuyant sur des articles, sur les informations de CPIA (The Chemical Propulsion Information Agency), de NTSB (the National Transportation Safety Board) et de OSHA (Occupational Safety and Health Administration).

L'ensemble des accidents/incidents référencés permettent de constater qu'ils touchent les différentes étapes du cycle de vie de ce produit.



**Figure 5 : cycle de vie schématisé de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Nous citons ci-après quelques accidents/incidents provenant de la base de données BARPI. Ces exemples illustrent les étapes du cycle de vie de la **Figure 5**.

## 5.1 FABRICATION DE L'H2O2

### 5.1.1 Explosion/Incendie dans une unité de fabrication de H2O2, JARRIE, Avril 1992

Phase du cycle de vie : Fabrication de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Typologie des phénomènes dangereux : Explosion et incendie avec rupture mécanique.

Les circonstances : Une explosion perçue à des dizaines de km et un incendie détruisent 1 000 des 4 000 m<sup>2</sup> d'une unité de peroxyde d'hydrogène proche de réservoirs d'hydrogène et de chlore. Le feu se propage dans les égouts et une odeur nauséabonde se dégage. Un périmètre de sécurité est mis en place. Un employé est tué et 2 autres sont blessés, les dommages matériels sont évalués à 483 MF et, s'échappant d'une rétention d'un volume insuffisant, 1 000 m<sup>3</sup> d'eaux d'extinction contenant un solvant polluant le DRAC.

L'accident résulte de la défaillance d'une carte d'alimentation électrique dans l'une des armoires du système de conduite (SNCC) de l'unité. Plusieurs éléments aggravent ensuite la situation: difficultés d'analyse de la situation, intervention humaine malheureuse sur l'automate, automatisation partielle de l'arrêt d'urgence de l'unité, dispositifs de commande / sécurité non-indépendants agissant sur les mêmes organes, contrôle insuffisant du bon déroulement de la mise en sécurité des installations couplé à plusieurs opérations manuelles non réalisées par les opérateurs pour conforter l'arrêt de l'unité, absence de consigne spécifique pour la mise en sécurité des installations et manque de clarté des consignes et procédures existantes...

En raison du défaut d'étanchéité des dispositifs de sectionnement en place (clapets au refoulement des pompes, vannes de régulation automatiques), des retours d'eau oxygénée de la colonne d'extraction vers l'oxydeur ont permis un enrichissement progressif de la masse réactionnelle en agents métalliques puissants déstabilisants de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. De plus avec la présence d'un agent organique (amine), la décomposition exothermique s'est amorcée, puis accélérée.



L'oxygène formé a provoqué la montée en pression des installations et l'éclatement d'une tuyauterie de liaison dépourvue de soupape ou autre dispositif équivalent. La masse réactionnelle qui se vide partiellement des appareils de production, s'enflamme sur un point chaud.

Les conséquences:

- Un employé tué et deux autres blessés,
- Décomposition exothermique de l' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un agent organique,
- Rupture mécanique de tuyauterie de liaison,
- Incendie,
- Dégagement et dispersion de produit chimique comburant, corrosif et irritant.

## 5.2 STOCKAGE DE H2O2

### 5.2.1 Fuite sur une cuve de stockage de H2O2, TOUL, Octobre 2013

Phase du cycle de vie : Stockage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Typologie des phénomènes dangereux : Perte de confinement due à une fuite sur une cuve de stockage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Les circonstances : Un chauffeur d'une société de vente en gros de produits chimiques classée Seveso constate vers 4h15 la présence de mousse dans le bassin de collecte des eaux pluviales et industrielles situé en tête de la station de traitement des effluents du site. Le gardien prévenu alerte les services de secours et le directeur d'exploitation. L'évacuation des employés et de ceux d'une société voisine est réalisée.

Les investigations permettent de découvrir une fuite sur une cuve verticale en polypropylène contenant 38 m<sup>3</sup> de peroxyde d'hydrogène à 35 %. La fuite est localisée en fond de cuve avec un débit de 500 l/h.

Sa cuvette de rétention est partiellement remplie d'eau de pluie mélangée avec de l'eau oxygénée. La perte d'étanchéité de la cuvette a provoqué l'écoulement d'une partie du contenu de la cuvette dans le réseau unitaire des eaux pluviales et polluées qui est collecté dans le bassin de la station.

Les pompiers n'arrivent pas à colmater la fuite sur la cuve. L'exploitant vide alors la cuve et la cuvette avec une pompe. Le contenu de la cuvette et celui de la cuve est collecté dans des GRV de 1 m<sup>3</sup>. Le volume d'eau oxygénée relâché dans le bassin de la station est estimé à 5 m<sup>3</sup>.



Les conséquences: **Dispersion de produit chimique comburant, corrosif et irritant** dans la cuve de rétention et en raison d'un défaut d'étanchéité dans le bassin de collecte des eaux pluviales et industrielles.

Les défaillances : Contrôle de l'état de la cuve de stockage et des cuvettes de rétention du site.

## **5.2.2 Réaction exothermique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, SAINT-FLORENTIN TOUL, Octobre 2005**

Phase du cycle de vie : Stockage de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Typologie des phénomènes dangereux : Emballement thermique sans rupture mécanique.

Les circonstances : Dans un bâtiment d'une usine de fabrication d'extincteurs, une émission de vapeur se produit vers 13 h à la suite d'une réaction exothermique dans un fût de 200 l de peroxyde d'hydrogène à 50 %. Ce produit est utilisé dans le cadre de travaux de dépollution de la nappe phréatique. Trois fûts clos sont également stockés dans la cuvette de rétention contenant le récipient qui a réagi. L'accès à cette zone est protégé des intrusions par des barrières grillagées fermées à clé. L'établissement est évacué et une CMIC intervient. Un employé légèrement brûlé à la main est conduit à l'hôpital ; 10 autres se plaignant de troubles sont examinés sur place par le médecin des secours. Le fût qui est entré en ébullition était relié à une pompe doseuse par un tuyau de 0,5 cm plongeant dans le récipient au travers d'un orifice de 7 cm de diamètre; le dispositif d'injection était à l'arrêt au moment des faits. Le tuyau a du servir d'évent et ainsi éviter la rupture mécanique du contenant.

Les conséquences:

- Emballement thermique du peroxyde d'hydrogène,
- Dégagement et dispersion de produit chimique comburant, corrosif et irritant.

Les défaillances : pas de retour.

## **5.3 UTILISATION DE L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

### **5.3.1 Explosion en cuve de fabrication utilisant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FORMERIE, Juillet 2005**

Phase du cycle de vie : Utilisation de l' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la synthèse chimique

Typologie des phénomènes dangereux : Emballement thermique avec rupture mécanique.

Les circonstances : A 4h10, une violente explosion retentit dans l'atelier principal (400 m<sup>2</sup>) d'une usine spécialisée dans la fabrication et le conditionnement de détergents. L'explosion est suivie d'un début d'incendie maîtrisé par les pompiers dépêchés sur place. L'accident s'est produit sur un mélangeur (9 m<sup>3</sup>) dédié à la fabrication d'acide peracétique (désinfectant, stérilisant dans l'agroalimentaire et en milieu hospitalier). Ce produit est obtenu à pression atmosphérique par mélange à froid de 50% d'acide acétique, 28% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 5 % d'additifs divers et 17% d'eau. Au moment de l'accident, le mélangeur renferme 1,5 m<sup>3</sup> de solution préparée la veille en vue de son conditionnement dans des tonnelets en plastique le lendemain matin. La production étant réalisée de jour, aucun membre du personnel n'est présent sur les lieux lors de l'explosion. Les dégâts matériels sont importants : effondrement de la toiture constituée de plaques de fibrociment, écroulement possible de la charpente, déchiquetage du mélangeur en inox sous la puissance de l'explosion.



#### Les conséquences:

- Emballement thermique du mélange avec rupture mécanique du réacteur de synthèse non équipé de dispositif de sécurité d'urgence (évent, soupape),
- Incendie,
- Dégagement et dispersion de produit chimique comburant, corrosif et irritant.

#### Les défaillances :

- Le comportement thermique de la réaction chimique de synthèse était mal connu. Des essais calorimétriques, ultérieurs à l'accident, ont montré que le procédé mis en œuvre était intrinsèquement instable à la température ambiante et que la décomposition auto-accélérée de la réaction génère une chaleur importante.
- Aucun système d'évent n'était prévu sur les cuves de synthèse.
- Le suivi de la température du milieu réactionnel n'était pas assuré et aucune détection de température élevée n'avait été prévue.
- Les cuves n'étaient pas munies de système de refroidissement ce qui n'a pas permis d'évacuer la chaleur dégagée par la réaction de décomposition du produit.

### 5.3.2 Décomposition exothermique d'une préparation contenant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, FESSENHEIM, Septembre 2012

Phase du cycle de vie : Utilisation de l' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans la synthèse chimique

Typologie des phénomènes dangereux : Emballement thermique avec rupture mécanique.

Les circonstances : Au cours de la préparation de réactifs (240 l de peroxyde d'hydrogène à 35 %, 100 l d'eau déminéralisée et 1 kg de sulfate de cuivre) pour le traitement d'effluents liquides dans un bâtiment auxiliaire d'une centrale nucléaire, un important dégagement de vapeur se produit vers 15 h. L'alarme incendie se déclenche. Conformément à la procédure, la zone nucléaire est évacuée, les secours internes et les pompiers publics sont appelés (et arrivent respectivement à 15h05 et 15h15) et la direction est avertie. La vapeur envahit le local et se condense partiellement sur les murs. Les 9 personnes qui s'y trouvaient sont auscultées et ne présentent aucune blessure. Après avoir constaté l'absence de feu à 15h25, les secours internes injectent les réactifs dans le réservoir des effluents à traiter pour mettre un terme au dégagement de vapeur. Deux équipiers des secours internes ayant pénétré dans le local ressentent des picotements à la main après avoir touché la poignée de la porte (couverte de condensats), malgré le port de leurs EPI. La gêne

disparaît après un lavage à l'eau. A 21h30, les mesures de la cellule mobile d'intervention chimique (CMIC) des pompiers attestent d'une qualité de l'air normale dans les locaux autour de la zone de l'évènement. La direction autorise l'accès à cette dernière à partir de 22h40 et lance les opérations de rinçage à 0h20 le 06/09. Aucune dégradation n'est constatée.

**Les conséquences:**

- Réaction exothermique de dismutation de l' $H_2O_2$  initiée par l'ajout de sulfate de cuivre sous forme solide dans le réservoir de préparation,
- Dégagement de vapeurs comburant, corrosif et irritant.

**Les défaillances :**

- le mode opératoire n'intégrait pas le risque de dismutation consécutif à la mise en contact des deux produits.

## 5.4 FIN DE VIE

### 5.4.1 Décomposition exothermique de résidus de distillation de $H_2O_2$ , conditionnés en GRV2, CHALON SUR SAONE, Avril 2013

**Phase du cycle de vie :** Stockage de résidus de  $H_2O_2$

**Typologie des phénomènes dangereux :**

- Emballlement thermique du à une réaction entre le peroxyde et la présence d'impuretés,
- Dégagement important de produits de décomposition entraînant la rupture mécanique du GRV.

**Les circonstances :** Un dégagement de fumée se produit vers 10 h dans le parc à déchets d'une usine chimique spécialisée dans la purification du peroxyde d'hydrogène. La fumée provient d'un GRV contenant des résidus de distillation de peroxyde à 50 % en attente de destruction.

Les pompiers internes interviennent avec une lance incendie pour refroidir le GRV et abattre les vapeurs de peroxyde qui se dégagent, mais la réaction exothermique se poursuit et dégage de la vapeur d'eau et du peroxyde.

Sous l'effet de la température et de la montée en pression, le dessus du GRV cède et une partie des résidus liquides se déversent. Un périmètre de sécurité est alors mis en place. Le personnel ainsi que celui de l'usine voisine sont évacués. Alertés, les services de secours arrivent et les autres GRV sont refroidis puis évacués, contrôlés et stockés à l'abri.

**Les conséquences:**

- **Emballlement thermique avec rupture mécanique du contenant,**
- Dispersion et dégagement gazeux de résidus comburant, corrosif et irritant.

**Les défaillances :**

Absence de contrôle de la propreté du GRV avant usage et de son état.

---

<sup>2</sup> GRV : Grand Récipient pour Vrac

## 5.4.2 Décomposition de déchet contenu dans une citerne, LIMAY, Juillet 2007

Phase du cycle de vie : Stockage de résidus de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Typologie des phénomènes dangereux :

- Emballlement thermique du à une réaction entre le peroxyde et la présence d'impuretés,
- Dégagement important de produits de décomposition entrainant la rupture mécanique de la citerne.

**Les circonstances :** Dans un centre de traitement de déchets industriels, une surpression due à la décomposition de déchets contenus dans un camion-citerne

réceptionné sur le site, rompt le capot du trou d'homme en face arrière de la citerne qui se dégaze brutalement. Le camion avance d'une quinzaine de mètres et le capot est projeté contre le bardage d'un local hydraulique. La citerne et les déchets épandus à ses alentours sont arrosés durant 30 min pour les refroidir. Le personnel d'exploitation est évacué de la zone de l'accident et le personnel administratif est confiné. Les eaux de refroidissement sont collectées. Un employé du site est partiellement brûlé à un pied.



Le déchet à l'origine de l'accident est un mélange de peroxyde d'hydrogène à 30 % et de résines acides à 5 % résultant d'une erreur de dépotage ayant eu lieu le 29 mai 2007 dans une papeterie, usine productrice de déchets. Ce déchet est réceptionné dans le centre de traitement la veille de l'accident pour y être incinéré. L'exploitant rencontre des difficultés lors du soutirage du déchet et constate une augmentation de la température externe et de la pression interne de la citerne. Cette dernière est arrosée à partir de 8h30 par aspersion, à l'aide de rideaux d'eau vers 12h30, puis de lances à incendie vers 13h30. Le dégazage brutal a lieu vers 14h30.

**Les conséquences:**

- **Emballlement thermique avec rupture mécanique du contenant,**
- Dispersion et dégagement gazeux de résidus comburant, corrosif et irritant.

**Les défaillances :**

- Lacunes dans le processus d'acceptation des déchets,
- Evolution possible du déchet entre la transmission d'un échantillon par le client et la date de réception dans le centre,
- Absence de contrôle de la température, des trous d'homme et des événements de la citerne lors de la réception...



## 6. DANGERS ASSOCIES AU PEROXYDE D'HYDROGENE

Nous reprenons uniquement les dangers associés au peroxyde d'hydrogène. En effet en raison des nombreuses utilisations, nous ne pouvons traiter les dangers associés aux préparations contenant du peroxyde d'hydrogène.

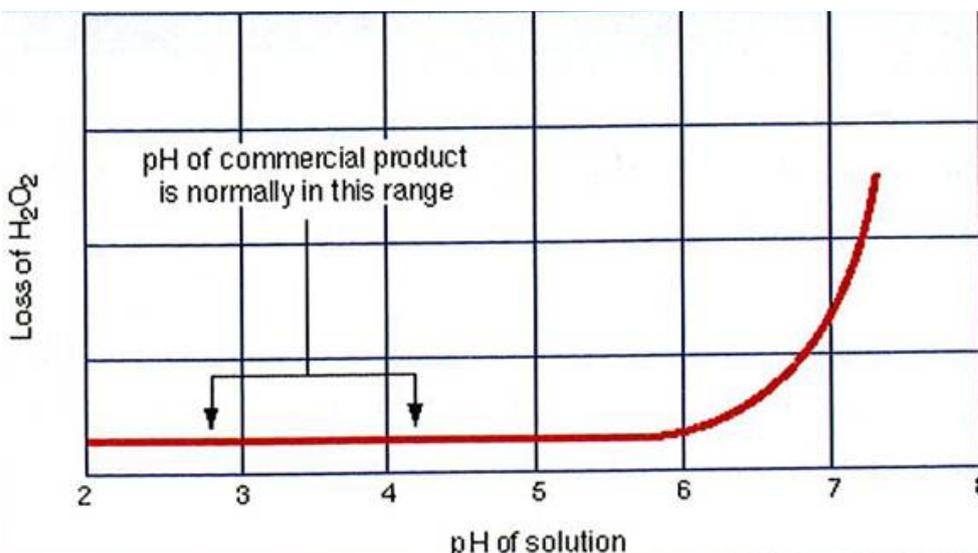
Le peroxyde d'hydrogène **est stable** dans des conditions normales de température et de pression, à condition **d'être stocké dans des récipients inertes** (cf §7.2 pour les matériaux compatibles) et **rigoureusement propres**.

Il faut rappeler que ses solutions aqueuses commercialisées sont stabilisées. Cette stabilisation est obtenue par addition de substances capables d'inactiver les impuretés catalytiques soit par formation de complexe, soit par absorption (ex : phosphate de sodium, silicate de sodium, acide phosphorique ). Mais dans le cas d'une contamination trop importante, les stabilisants sont rapidement consommés.

Le peroxyde d'hydrogène se décompose dans une réaction exothermique de dismutation en eau et dioxygène dans des proportions dépendantes des facteurs cités ci-après et de stabilisants :

- **La contamination par divers produits:** un grand nombre de substances même à l'état de traces, catalyse la décomposition :
  - Des métaux lourds et leurs sels : cuivre, cobalt, manganèse, chrome, nickel, molybdène, plomb, fer...
  - Des poussières,
  - Des huiles, des graisses, du kerosène (mélanges explosifs dans le cas de solutions concentrées en  $H_2O_2$ )
- **Le pH :** la stabilité du peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse se situe à pH 3,5-4,5 (éviter les acides et bases fortes (Soude caustique)).

Hors de cette plage, le peroxyde d'hydrogène est moins stable.



**Figure 6 : Perte en  $H_2O_2$  en fonction du pH**

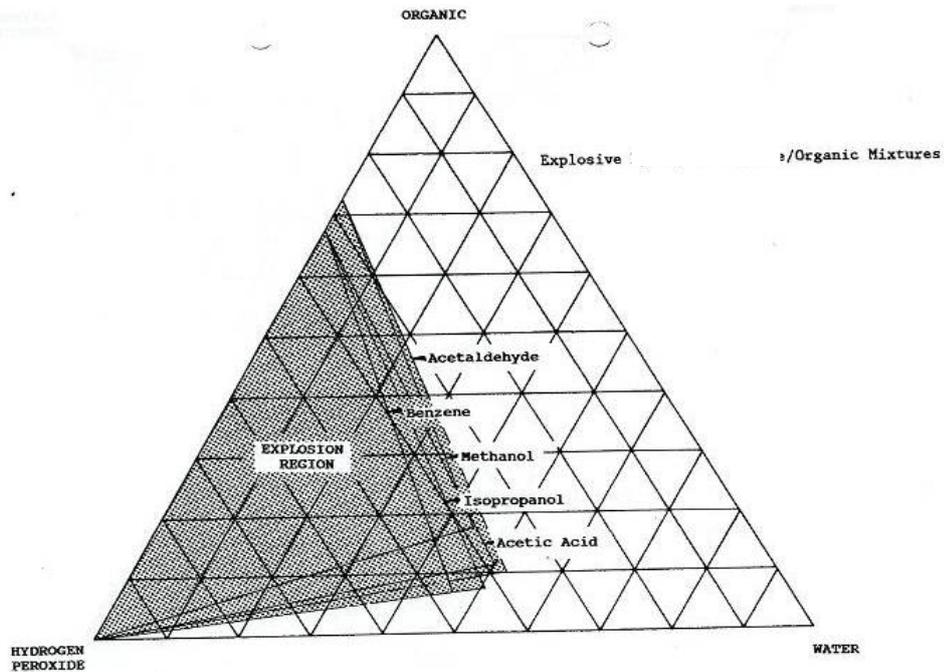
- **La température:** l'augmentation de température favorise l'emballement de réaction. De plus, dans certaines conditions, on peut avoir une reconcentration de la teneur en peroxyde d'hydrogène et par conséquent des risques différents (risque d'explosion..).
- **Les radiations :** les rayons UV et les radiations ionisantes activent également la décomposition.

La vitesse de l'emballement varie en fonction du facteur, entraînant une libération d'oxygène, de vapeur d'eau et de vapeur d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus ou moins violente. La libération importante d'oxygène et d'énergie peut entraîner un risque d'explosion/d'inflammation de la phase gazeuse. Les dispositifs de sécurité doivent être dimensionnés en fonction des cas majorants.

De plus le peroxyde d'hydrogène étant un comburant, il ne doit pas être mis en contact avec des combustibles sous risque d'inflammation spontanée.

Nous en déduisons que sur une installation de stockage de peroxyde d'hydrogène les dangers potentiels sont les suivants :

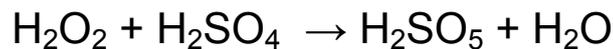
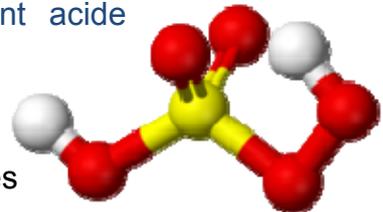
- **Décomposition (emballement thermique) violente de la préparation,** entraînant :
  - un dégagement de produits de décomposition,
  - dans le cas d'un événement inadéquat, une rupture mécanique due à la montée en pression et d'incendie,
  - un risque pour l'environnement et des risques pour la santé.
- **Explosion (détonation) d'un mélange de peroxyde d'hydrogène**
  - **Reconcentration de la préparation.** Dans le cas d'une perte de stabilisant et d'évaporation de la phase aqueuse due à une température élevée, on peut craindre une reconcentration du peroxyde d'hydrogène. Il faut rappeler que le peroxyde d'hydrogène à des concentrations supérieures à 90% wt/wt peut détoner sous des conditions bien spécifiques.
  - **En mélange avec des substances organiques.** Le peroxyde d'hydrogène à des concentrations inférieures à 90 % wt/wt, peut détoner quand il est en mélange avec des substances organiques et sous certaines conditions (cf **Figure 7**).



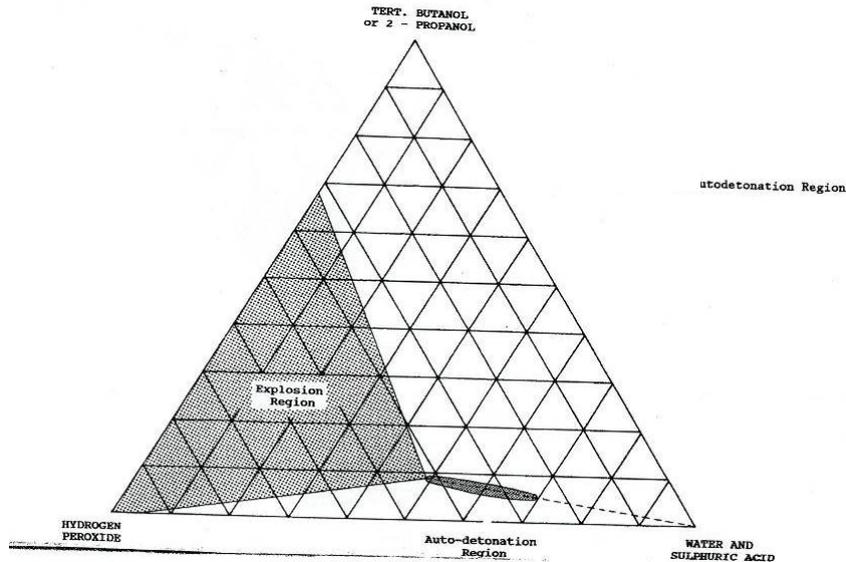
**Figure 7 : diagramme d'explosivité de mélanges peroxyde d'hydrogène /substance organique**

- **Formation de l'acide de Caro** (nommé également acide peroxymonosulfurique ou persulfurique).

La formation d'acide de Caro peut entraîner une auto-décomposition. Les réactions de peroxydation de substances organiques sont généralement effectuées en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.



L'acide de Caro peut être formé si la concentration en acide sulfurique est suffisamment élevée et si la vitesse d'oxydation de la substance organique est lente. La réaction de ce composé instable avec une matière organique peut être violente. Un risque d'autodétonation existe sans apport d'énergie comme on peut le constater sur la **Figure 8**.



**Figure 8 : diagramme d'explosivité de l'acide de Caro**

L'acide de Caro peut être fabriqué intentionnellement sur des sites, où il est utilisé directement en tant que nettoyant, pour enlever les molécules organiques des substrats. Il permet également d'hydrolyser diverses surfaces et les rendre hydrophiles

Mais pour tout process utilisant du peroxyde d'hydrogène, il est important de vérifier si une possible dérivation peut entraîner la formation d'acide de Caro en concentration suffisante pour être en situation dangereuse.

- **Explosion secondaire**, le peroxyde d'hydrogène en mélange avec des vapeurs de solvant peut conduire à la formation d'un nuage explosible,

La décomposition du peroxyde d'hydrogène est exothermique et libère de l'oxygène et de l'eau. En présence de solvant et pour une température supérieure à la température du point éclair du solvant, un mélange explosif de vapeurs de solvant et d'oxygène va se former au-dessus de la surface du liquide. Ce mélange est plus facile à enflammer et est plus violent qu'un mélange solvant (vapeurs)/air

- Perte de confinement, menant à
  - **un risque d'incendie** dans le cas de présence de combustible près du stockage,
  - **un risque pour l'environnement** et
  - **des risques pour la santé.**

## 7. BONNES PRATIQUES

Ce paragraphe reprend un certain nombre de recommandations pour le stockage, pour l'utilisation du peroxyde d'hydrogène. Ces recommandations sont l'état de l'art des pratiques normatives, professionnelles, des prescriptions associées aux comburants, à notre retour d'expérience sur cette molécule simple....

### 7.1 RECOMMANDATIONS GENERALES POUR LE STOCKAGE

Les recommandations varient en fonction du stockage et de la concentration en peroxyde d'hydrogène. En effet, les sécurités à mettre en place lors d'un stockage de peroxyde d'hydrogène dans un emballage de 30 litres (répondant aux prescriptions de la réglementation du transport des matières dangereuses) ne seront pas les mêmes qu'un stockage de plusieurs tonnes. Les prescriptions sont donc au cas par cas.

Nous reprenons quelques prescriptions indispensables :

#### ✓ Absence de combustible

En cas de renversement ou de perte de confinement, le peroxyde d'hydrogène ne doit pas être en contact avec des combustibles. Un risque d'incendie est à craindre (caractère comburant).

#### ✓ Rétention

**Confinement des produits liquides :** en cas renversement, de perte de confinement, le peroxyde d'hydrogène doit être collecté dans un bac de rétention pour :

- éviter une pollution de l'environnement,
- éviter un contact avec des combustibles, des contaminants...
- permettre une dilution par l'eau, afin de limiter le dégagement des vapeurs irritantes, de stopper un emballement thermique.....

**Confinement des eaux d'extinction :** les eaux d'extinction doivent être déportées vers un bac de rétention ou cuvette imperméable pour éviter une pollution de l'environnement.

#### ✓ Contrôle de la température

Le contrôle de la température préconisé va varier en fonction de la nature du stockage.

**Pour des palettes d'emballages** (ex : bidons), il est recommandé d'un suivi de la température ambiante au sein de la cellule de stockage (une à plusieurs mesure de températures peuvent être nécessaires en fonction du volume de la cellule et sa configuration). De plus, il est recommandé de maintenir entre les palettes un espace suffisant pour la circulation d'air. Les respirations des bouchons des emballages ne doivent pas être bouchés

**Pour un réservoir de stockage,** des mesures en continu de l'évolution au sein de la phase liquide sont nécessaires.

La profession (réf. [15]) recommande pour un réservoir de stockage de volume :

- < à 100 m<sup>3</sup>, une mesure,
- Compris entre 100 et 500 m<sup>3</sup>, deux mesures,
- Compris entre 500 et 1000 m<sup>3</sup>, trois mesures,
- > à 1000 m<sup>3</sup>, quatre mesures.

En raison des volumes de stockage, avoir un nombre croissant de mesures de température permet d'évaluer un échauffement « local ».

Une alarme associée au contrôle de température doit permettre au personnel intervenant de réagir devant des situations dégradées (exothermie, emballement, incendie...).

✓ **Dispositifs de décompression (soupape/ respiration/ évent)**

Cette préconisation est valable pour les réservoirs de stockage c'est-à-dire les capacités fixes destinée au stockage. Dans le cas des citernes routières (capacités mobiles d'un volume supérieur ou égale à 1 m<sup>3</sup>), la réglementation ADR, en vigueur impose ce type dispositif.

***Pour les situations non-dégradées***, les réservoirs de stockage doivent être équipés de respiration(s). Elle(s) doit (doivent) être munis de protection pour éviter l'introduction de contaminants et également pour protéger le personnel des vapeurs irritantes du peroxyde d'hydrogène. Elle(s) ne doit (doivent) pas être positionnée(s) sur des accès.

***Pour les situations dégradées***, les réservoirs de stockage doivent être équipés de dispositifs de décompression d'urgence. Ceci afin d'éviter en cas d'emballement, la rupture mécanique de la citerne.

**Le dimensionnement du disque de rupture nécessite d'évaluer le scénario le plus majorant entraînant l'emballement le plus violent.** Pour cela l'évaluation de la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène dans une situation dégradée (ex. contamination) est déterminée par des essais de laboratoire.

Plusieurs méthodes existent pour calculer la surface du disque de rupture dans la situation la plus majorante, dont :

- La méthode du DIERS,
- La méthode ONU du récipient de 10 litres (décrite dans le manuel ONU d'épreuves et critères, rév 5, appendice 5),

Pour limiter les effets en cas d'emballement, nous recommandons de placer le disque de rupture sur la partie haute du réservoir et de choisir une pression de rupture du disque la plus basse possible.

De plus, nous conseillons d'équiper la sortie à l'évent d'un catch tank afin de récupérer les produits de décomposition évacués (oxygène, phase liquide, vapeurs de peroxyde d'hydrogène et d'eau). Ce catch tank ainsi que les

tuyauteries reliant la sortie du disque de rupture au le catch tank doivent être correctement dimensionnés pour éviter déplacer le danger.

✓ **Catch tank** (uniquement pour les réservoirs de stockage)

La mise en place d'un catch tank dépend de la localisation du réservoir de stockage dans l'enceinte de la Société mais aussi de la localisation de l'établissement vis-à-vis de son voisinage (habitations, voies de communication (routières, ferrées, aériennes..) environnement industriel).

Le catch tank a pour rôle d'éviter la dispersion de produits de décomposition dans l'environnement proche du réservoir.

En cas de dispersion les risques à prendre en compte sont alors :

- projections de liquide corrosif, irritant, comburant, dangereux pour l'environnement,
- émission de vapeurs corrosives, irritantes,
- émission d'oxygène pouvant entraînée dans certaines conditions un nuage explosible.

Comme indiqué précédemment, ce catch tank ainsi que la tuyauterie doivent être correctement dimensionnés pour ne pas de déplacer le danger.

✓ **Equipement d'extinction**

Nous rappelons que le peroxyde d'hydrogène ne brûle pas ou très difficilement. Par contre, il peut initier la combustion de matières combustibles et contribuer à augmenter cette combustion.

L'utilisation d'eau est recommandée pour tous les feux impliquant le peroxyde d'hydrogène. A titre d'exemple :

- en cas d'incendie de matières combustibles avec le peroxyde d'hydrogène (fuite de peroxyde d'hydrogène), le faite d'utiliser de l'eau permet entre autre de diluer le peroxyde d'hydrogène et ainsi de diminuer le caractère comburant du produit.
- en cas d'incendie extérieur (peroxyde d'hydrogène exposé à un feu adjacent), le faite d'arroser le réservoir de stockage ou les emballages permettent d'empêcher ou de freiner la décomposition accélérée du peroxyde d'hydrogène.

En cas d'incendie, le personnel doit être équipé de protections individuelles adaptées (ex : appareil de respiratoire autonome en cas d'émanations importantes (vapeurs corrosives, irritantes...)) (cf paragraphe 7.3).

## ✓ Distances de sécurité

La détermination de distances de sécurité pour les stockages de peroxyde d'hydrogène devrait passer par une évaluation de risque et être jugé au cas par cas. En effet, **le peroxyde d'hydrogène n'est pas une simple matière comburante**, on peut être amené à considérer comme scénario catastrophe: emballement thermique du peroxyde d'hydrogène avec rupture mécanique du réservoir de stockage et dispersion de gouttelettes / de vapeurs de peroxyde d'hydrogène et d'oxygène.

Nous donnons ci après quelques informations utiles pour l'évaluation de risque :

- **Incendie** : Le peroxyde d'hydrogène ne brûle pas ou très difficilement. Le danger d'incendie n'est pris en compte que lorsque le peroxyde d'hydrogène est en contact avec des matières combustibles. Une distance de sécurité doit donc être préconisée entre le stockage de peroxyde d'hydrogène et les matières combustibles. La norme NFPA 430 préconise une distance de 7,5 mètres pour les peroxydes d'hydrogène concentré (concentration >52% et <91%).  
Un mur non combustible peut être placé adjacent au réservoir de stockage jouant ainsi le rôle de barrière de sécurité.
- **Explosion/détonation d'un réservoir** : en situation dégradée, la décomposition du peroxyde d'hydrogène peut mener à l'explosion du réservoir. L'onde de surpression produite par cette explosion peut représenter un risque pour le personnel et les installations voisines (l'effet domino). Le calcul des distances liées aux valeurs de surpression (140 mbar<sup>3</sup> et 50 mbar<sup>4</sup>) dans chaque cas doit être effectué.
- **Émissions / dispersion en cas de décomposition**: La décomposition du peroxyde d'hydrogène entraîne l'émission de vapeurs potentiellement nuisibles dans l'atmosphère (vapeurs corrosives, irritantes...). Il est donc nécessaire de déterminer les caractéristiques de dispersion afin d'évaluer les concentrations au niveau du sol et de définir en fonction des concentrations maximum d'exposition autorisées les contours de distances affectées.

---

<sup>3</sup> 140 mbar (seuil des effets létaux délimitant la zone des dangers graves pour la vie humaine et seuil des dégâts graves sur les structures)

<sup>4</sup> 50 mbar (seuil des effets irréversibles délimitant la zone des dangers significatifs pour la vie humaine et seuil des dégâts légers sur les structures)

## 7.2 MATIERES RECOMMANDEES

En raison des risques d'emballement du peroxyde d'hydrogène (impuretés), le choix des matières en contact avec ce dernier est très important.

Les critères dans le choix sont :

- Les teneurs de l' $H_2O_2$ ,
- L'utilisation,
- La température d'utilisation,
- Le temps de contact.

De plus pour certaines matières, des traitements spécifiques sont nécessaires à titre d'exemple l'inox doit être décapé et passivé.

Il est conseillé dans le cas de matière non listée ci-après de vérifier la compatibilité par des essais de compatibilité.

Une liste de matières en fonction de son utilisation est reprise dans le **Tableau 11**.

Partie	Matière	Classe 5	concentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Remarque
Réservoir de stockage	<b>Inox :</b> 304L , 316 L, 316 Ti	1 2	< 70%	Décapage et passivation de l'inox
	<b>Aluminium :</b> Al 99.5 , Al 5254, Al 5652	1	< 70%	Passivation nécessaire Corrosion possible en présence d'ions chlorure
	Al-Mg3	2		
	<b>Plastique :</b> HDPE	1	< 50%	Si exposé à la lumière du soleil, doit contenir des anti-oxydants et des stabilisateurs UV compatibles
Tuyauterie	<b>Inox :</b> 304L , 316 L, 316 Ti	1	< 70%	Idem que pour réservoir de stockage
	<b>Aluminium :</b> Al 99.5 , Al 5254, Al 5652	1	< 70%	Idem que pour réservoir de stockage
	<b>Plastique :</b> HDPE	1	< 50%	Rigide
	PTFE	2		
Éléments de corps de pompes, de vannes....	<b>Inox :</b> 304	2	< 70%	Idem que pour réservoir de stockage
	316 , 316 Ti	1		
	<b>Plastique :</b> PTFE	1	< 70%	Idem que pour réservoir de stockage
	PVC,HDPE, PVDF	2	< 50%	
Joint	PTFE	1	< 70%	
	Elastomère perfluoré	2	< 50%	
Flexible	<b>Inox :</b> 304L , 316 L	1	< 70%	Excellente résistance chimique mais enclin à la fatigue mécanique Rigide
	<b>Plastique :</b> PE,	2	< 70%	
	PVC renforcé,	2	< 50%	
	PTFE	1	< 70%	
Boulon externe	Inox, acier cadmié		< 70%	Empêcher la rouille
Raccord tuyauterie	Ruban PTFE			Lubrifiant ne doivent pas être utilisé

**Tableau 11 : Liste des matières recommandées (réf. [17])**

<sup>5</sup> Classe 1 : matière compatible avec l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et appropriée pour un contact à long terme  
Classe 2 : matière qui convient pour un contact à court terme répété avec l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – dépend de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 7.3 RECOMMANDATIONS GENERALES POUR L'EMPLOI DU PEROXYDE D'HYDROGENE

Les recommandations varient en fonction de l'emploi du peroxyde d'hydrogène.

Mais il faut rappeler qu'en cas de mélange avec d'autres préparations ou substances, il est important de vérifier leur compatibilité avec le peroxyde d'hydrogène. Cette vérification peut être effectuée à partir d'essais de laboratoire. Ces essais vont permettre d'évaluer la cinétique du mélange et mettre en évidence ses dangers (instabilité thermique, décomposition auto-accélérée différente..).

#### ✓ Tuyauteries,

Ce paragraphe reprend quelques précautions pour le transfert du peroxyde d'hydrogène dans des tuyauteries, vannes....

Les matériaux en contact avec le peroxyde d'hydrogène doivent être compatibles (cf paragraphe 10.0). En raison des frottements liés à l'écoulement du fluide et/ou de la température d'utilisation, le vieillissement des tuyauteries peut être accéléré. Un contrôle régulier est donc à prévoir.

Lors de la conception, de la maintenance, il est important de s'assurer qu'il n'y a pas des zones « stagnantes » (risque d'accumulation d'impuretés, de peroxyde d'hydrogène). A titre d'exemple, les vannes à boisseau doivent être au minimum à trois voies, ou avec trou de décompression afin d'éviter de piéger du peroxyde d'hydrogène dans la boule de la vanne. En effet, le peroxyde d'hydrogène piégé dans cette cavité peut s'emballer et provoquer la rupture mécanique de la vanne suite à la production de gaz.

Pour éviter les prises au piège de liquide, il est conseillé de limiter les piquages, les vannes et d'installer dans les zones de piégeage des soupapes de sécurité.

La tuyauterie doit être conçue pour empêcher le flux en arrière. Si un tel risque existe, un clapet anti-retour doit être installé pour éviter l'introduction de polluants externes.

#### ✓ Pompes

Les pompes recommandées pour le transfert du peroxyde d'hydrogène sont les pompes centrifuges. Les pompes volumétriques peuvent également être utilisées.

Il est recommandé de vérifier que la pompe est conçue de telle façon qu'il n'y a pas de risque de prise au piège de peroxyde d'hydrogène, de contact avec les lubrifiants ou d'échauffement du liquide.

Dans le cas des pompes volumétriques, il est important de les protéger contre les surpressions par une soupape de sécurité.

### ✓ Instrumentation

L'instrumentation doit être conçue de telle façon qu'il n'y a pas de risque de prise au piège de peroxyde d'hydrogène. Il est important de vérifier que si le capteur contient un fluide que ce dernier soit compatible avec le peroxyde d'hydrogène.

### ✓ Dilution

Diluer une solution de peroxyde d'hydrogène n'est pas une simple opération. Elle peut modifier la stabilité de la préparation pour les raisons suivantes :

- Réduction des stabilisants et de leurs rôles,
- Ajout de contaminants dans l'eau,
- Modification du pH de la préparation.

Les effets de toutes dilutions sur la stabilité doivent être évalués à l'avance par des essais en laboratoire, afin d'éviter des emballements thermiques.

### ✓ Manipulation

La manipulation du peroxyde d'hydrogène doit être effectuée dans un local dédié à ce type d'opération. Il doit être aéré, propre et ne pas contenir des matières combustibles et des sources de chaleur.

Conformément à l'hygiène du travail normale, il est interdit de boire, de fumer et de manger lors de la manipulation de peroxyde d'hydrogène.

Ces opérations vont l'objet de méthodes et de procédures approuvées pour lesquelles le personnel a été formé.

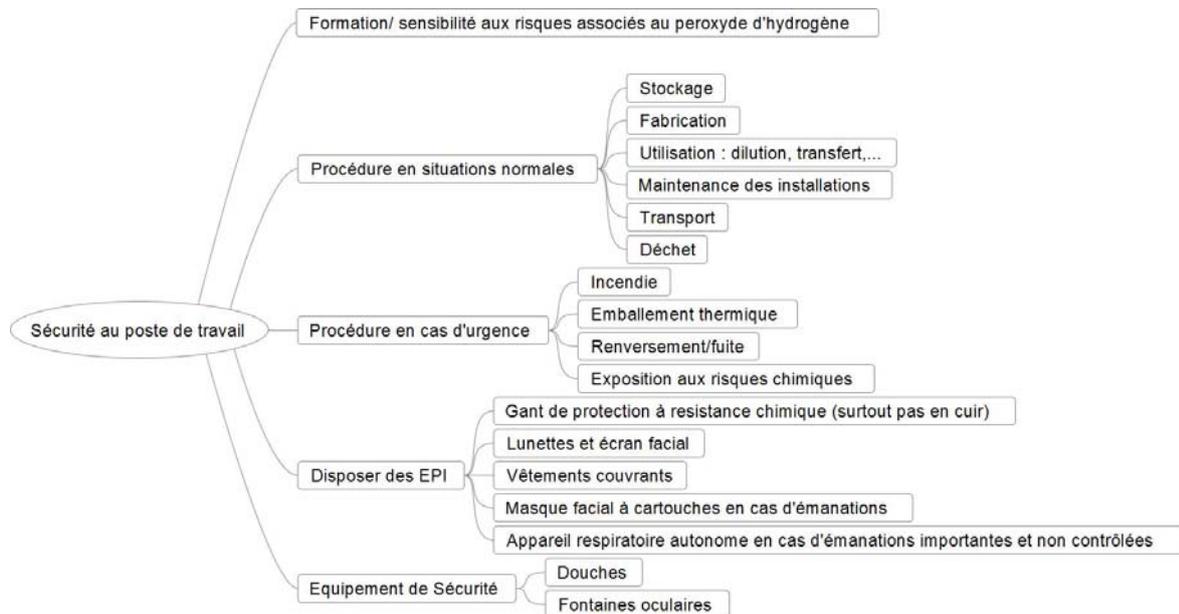
En aucun cas, le peroxyde d'hydrogène prélevé ne doit être reversé dans son contenant d'origine.

## **7.4 SECURITE DU PERSONNEL**

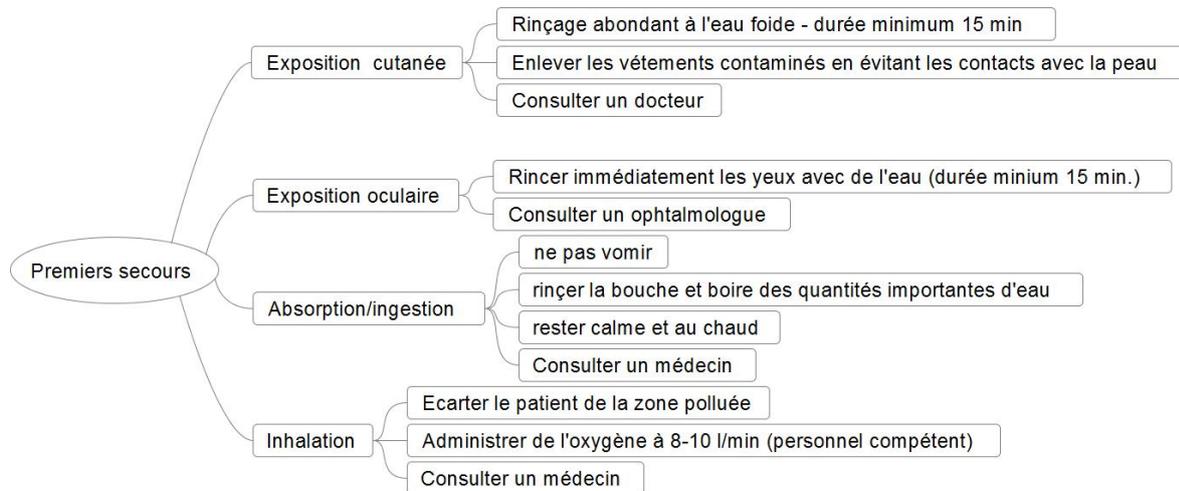
Comme on a pu le voir au paragraphe 4.1, le peroxyde d'hydrogène en plus d'être un oxydant puissant, peut, en contact direct et en fonction de sa concentration, provoquer des brûlures de peau, des lésions oculaires graves. Il est de plus nocif en cas d'ingestion et par inhalation.

Le personnel doit donc être sensibilisé aux risques associés au peroxyde d'hydrogène pour les situations normales et dégradées. Des équipements nécessaires à sa sécurité doivent être également disponibles pour répondre à sa sécurité.

## La Sécurité au poste de travail (Stockage/ Manipulation)



## Les premiers secours





## 8. RETOUR D'EXPERIENCE

Nous reprenons dans ce paragraphe des études de cas illustratives.

### 8.1 PROCESS - EVAPORATEUR DE L'H2O2.

Une société a développé et commercialisé une unité d'aseptisation de contenants alimentaires, dont le principe est basé sur la pulvérisation d'une préparation aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

Le process consiste à utiliser du peroxyde d'hydrogène à 35%, à des températures d'ébullition. En raison de ces températures élevées, un phénomène de re-concentration du peroxyde d'hydrogène (concentration >70%) a été observé.

De plus il a été constaté en exploitation des phénomènes de corrosion en certains points de l'installation réalisée principalement en inox.

Nous reprenons ci-après les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place.

Phénomènes dangereux	Effets	Protection
<b>Corrosion</b>	➡ Corrosion du réacteur et des différents piquages en contact avec l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Recherche de matériaux supportant l'effet de la température et du peroxyde d'hydrogène concentré  Les matériaux utilisés (inox , revêtement silcoat, aluminium, PEHD...) sont des matériaux recommandés pour l'utilisation du peroxyde d'hydrogène concentré. Cette validation n'a pas été effectuée à des températures aussi extrêmes.  Contrôle régulier de la corrosion a effectué
<b>Exposition à de H2O2 concentré et à température d'ébullition</b>	➡ Inflammation des matériaux ➡ Emballement thermique	Cette protection est un plus un travail en amont qui consiste : <ul style="list-style-type: none"><li>✓ A étudier les régimes de fonctionnement,</li><li>✓ A réaliser des essais pilotes,</li><li>✓ A modifier le process.</li></ul>

**Tableau 12 : Points du process soulevant des questions sécurité et méthodes proposées pour les résoudre**

### 8.2

### 8.3 STOCKAGE /PROCESS – EMBALLEMENT THERMIQUE AU STOCKAGE

Une société a mis au point des formulations de bain de gravage, utilisé dans la fabrication des cartes à puces. Ces formulations sont à base de peroxyde d'hydrogène et remplace d'autres solutions ayant de fortes contraintes réglementaires.

En 2012, plusieurs emballements ont eu lieu, lors du stockage d'une formulation de bain concentré.

Aussi, la Société a décidé de réaliser une analyse de sécurité de l'ensemble de son process pour répondre aux critères suivants :

- ✓ Stockage de formulations concentrées et diluées dans des plages de température définies, sans atteindre l'emballement.  
Sachant que la fabrication d'une formulation dure moins de deux heures et le stockage de celle-ci avant utilisation est au maximum de 5 jours.
- ✓ Gravage avec des formulations répondant aux cahiers des charges mais stable.

Pour répondre à la demande, nous avons repris les points importants du process (cf **Tableau 13**) :

- ✓ en questions et en objectifs pour la Société,
- ✓ les méthodes proposées par l'INERIS pour répondre aux objectifs et pour éviter des situations dégradées.

Dans le **Tableau 13** , nous citons l'ARSST, un calorimètre permettant de réaliser des essais de screening pour :

- ✓ Déterminer les termes cinétiques de la réaction,
- ✓ De dimensionner les événements pour les réacteurs ou citernes,

Son principe est décrit en annexe 1.

Objectifs n°	Questions et objectifs	Méthodes proposées
1	<p><b>Pour le stockage des formulations diluées</b></p> <p>Définir la TDAA, la température critique et la température d'alarme</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Essais en ARSST pour déterminer la cinétique de la réaction,</li> <li>➤ Évaluer les transferts thermiques des contenants utilisés pour stocker les formulations, (par modélisation ou par essais)</li> </ul>
2	<p><b>Pour le stockage des formulations concentrées</b></p> <p>Définir la TDAA, la température critique et la température d'alarme</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Déterminer la TDAA (par modélisation)</li> <li>➤ Évaluer le TMR (Time to Maximum Rate) par rapport à la TDAA, si nécessaire, (par modélisation)</li> </ul>
3	<p><b>Définir la formulation la plus concentrée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b> permettant de travailler en sécurité et répondant aux cahiers des charges (gravage optimum, minimiser les coûts de production, de traitement des effluents..).</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Essais en ARSST pour déterminer la cinétique de la réaction,</li> <li>➤ Corrélations empiriques pour obtenir la formulation répondant aux critères de la sécurité et du process.</li> </ul>
4	<p><b>Définir les concentrations en stabilisants (ex H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et des autres composants</b> pour obtenir une formulation stable et répondant aux cahiers des charges.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Etude bibliographique,</li> <li>➤ Essais en ARSST pour déterminer la cinétique de la réaction,</li> <li>➤ Corrélations empiriques pour obtenir la formulation répondant aux critères de la sécurité et du process.</li> </ul>
5	<p><b>Comment gérer la maturation des mélanges :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Combien de temps cela prend-il ?</li> <li>✓ Est-ce que c'est obligatoire pour la gravure ?</li> <li>✓ Quelle est la marge sous 24 h ?</li> </ul>	<p>Réponse déduite à partir des essais en ARSST.</p>
6	<p><b>Dimensionner le mélangeur</b> pour éviter un excès de chauffage et un emballement.</p> <p><b>Est-ce qu'un mélange permanent est obligatoire pour la maturation ?</b></p>	<p>Réponse par modélisation. (et à partir des résultats déjà obtenus en ARSST)</p>
7	<p><b>Evaluer le débit d'extraction d'air nécessaire.</b></p>	<p>Réponse par modélisation (et à partir des résultats déjà en ARSST précédents)</p>

Objectifs n°	Questions et objectifs	Méthodes proposées
8	<b>Déterminer le ratio eau froide à ajouter et la masse présente dans le réacteur pour arrêter l'emballement</b>	Réponse par modélisation (et à partir des résultats déjà en ARSST précédents)
10	<b>Dimensionner la capacité de l'échangeur pour les réservoirs contenant des formulations diluées et concentrées.</b> <b>Déterminer le seuil</b>	Réponse par modélisation (et à partir des résultats déjà en ARSST précédents)
11	<b>Déterminer les effets de contaminants sur la TDAA</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Lister les contaminants potentiels,</li> <li>➔ Essais en ARSST pour déterminer la cinétique de la réaction et évaluer ainsi l'influence sur la TDAA des contaminants</li> </ul>

**Tableau 13 : Points du process soulevant des questions sécurité et méthodes proposées pour les résoudre**

#### **8.4 STOCKAGE/ PROCESS – EMISSION DE NUAGE TOXIQUE**

Dans ce paragraphe, nous allons étudier le cas d'un stockage d'un peroxyde à base d'acide péracétique à 35% et de peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde est, pour des raisons de process, stocké dans une cuve métallique de 16 m<sup>3</sup>.

Plusieurs scénarios ont été étudiés par rapport aux dangers réels liés au stockage du peroxyde organique à base d'acide péracétique (35%) non stabilisé :

- Explosion mécanique suite à un emballement thermique du peroxyde organique à base d'acide péracétique (35%) non stabilisé,
- Fuite du peroxyde organique de la cuve de stockage,
- Incendie du peroxyde organique provenant de la fuite de la cuve de stockage (feu de flaque),
- Nuage toxique provenant de l'emballement thermique dans la cuve.

A chaque scénario retenu, une barrière passive ou active a été mise en place afin de supprimer le danger ou tout au moins de le limiter.

Nous reprenons ci-après les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place.

Phénomènes dangereux	Effets	Protection
<b>Emballement thermique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Surpression dans la cuve de stockage (résistance mécanique de la cuve de 0,5 bar)</li> <li>➔ Rupture mécanique</li> </ul>	<p>Mise en place d'un évent dimensionné selon les caractéristiques de la citerne et de la préparation stockée.</p> <p><i>Des essais à l'échelle de 10 litres ont été réalisés. (cf annexe 2)</i></p>
<b>Nuage toxique suite à un emballement thermique de la cuve munis d'un évent</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Emission d'un nuage toxique</li> </ul>	<p>Mise en place d'une barrière passive soit une canalisation reliant la sortie du disque de rupture avec un dispositif de bullage au fond du bassin de dilution contenant 60 m<sup>3</sup> d'eau.</p> <p><i>Des essais à l'échelle de 35 litres avec dispositif de bullage ont été réalisés pour</i></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <i>Dimensionner l'ensemble du dispositif</i></li> <li>2) <i>Evaluer l'efficacité de piégeage de l'effluent</i></li> <li>3) <i>Mesure du nuage toxique résiduel émis</i></li> </ol>
<b>Fuite du peroxyde de la cuve de stockage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Risque d'incendie</li> <li>➔ Emission de vapeurs toxiques</li> <li>➔ Pollution de l'environnement</li> </ul>	<p>Absence de matières combustibles ou de produits incompatibles</p> <p>Préparation à 35% difficilement inflammable.</p> <p>Mise en place d'un bassin de récupération des fuites connecté à un bassin de dilution.</p> <p>Bassin de dilution rempli en permanence de 60 m<sup>3</sup> d'eau  ➔ les 16 m<sup>3</sup> de préparation à 35% d'acide péracétique vont être diluées- la teneur est alors de 7,5%</p> <p><b>Emission de vapeurs toxiques limitée du à la dilution</b></p>

**Tableau 14 : les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place pour le stockage.**

## 8.5 TRANSPORT EN CITERNE ROUTIERE

Le peroxyde d'hydrogène peut être transporté en citerne routière de plusieurs mètres cube.

Nous avons été amenés à étudier le cas du transport du peroxyde d'hydrogène à 30%, stabilisé en citerne routière de 24 m<sup>3</sup>. Cette citerne en inox était utilisée pour plusieurs préparations : peroxyde d'hydrogène à 30%, préparations à base d'acide péracétique de différentes concentrations.

Pour cette étude, nous avons travaillé en priorité sur le scénario incendie. Aussi nous avons dimensionné les dispositifs de décompression d'urgence équipant la citerne routière dans le cas où elle est immergée dans les flammes.

Des essais à l'échelle de 10 litres selon la méthode décrite dans le manuel ONU d'épreuves et critères, appendice 5 (Rev. 5) ont été effectués. ( cf annexe 2)

Les conditions d'essais ont été définies à partir des caractéristiques de la citerne (isolée/non isolée, volume, pression de service, soupape (pression d'ouverture, type, débit), évent (pression d'ouverture), taux de remplissage) et des caractéristiques du peroxyde d'hydrogène à 30% (Cp, densité,...).

Nous reprenons ci-après les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place.

Phénomènes dangereux	Effets	Protection
<b>Incendie</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➔ Emballement thermique</li><li>➔ Rupture mécanique</li></ul>	Mise en place d'un évent dimensionné selon les caractéristiques de la citerne et du peroxyde d'hydrogène à 30%
<b>Contamination de la préparation.</b> En effet les citernes peuvent être dédiées au transport de plusieurs familles de préparations	<ul style="list-style-type: none"><li>➔ Emballement thermique</li><li>➔ Rupture mécanique</li></ul>	Nettoyage/ passivation de la citerne, Présence d'un évent
<b>Compatibilité des matériaux</b> en contact avec le peroxyde d'hydrogène	<ul style="list-style-type: none"><li>➔ Perte de la stabilité du produit,</li><li>➔ Emballement thermique</li></ul>	Vérification de la compatibilité des différents matériaux en fonction de la teneur en peroxyde d'hydrogène, de la plage de température d'utilisation  <i>Dans ce cas des essais en laboratoire (calorimètre ARSST) permettent d'évaluer la cinétique du peroxyde d'hydrogène en contact avec certains matériaux</i>

**Tableau 15 : les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place pour le transport en citerne routière.**

## 9. CONCLUSION

Le peroxyde d'hydrogène est une molécule simple, fabriquée depuis plus de 140 ans. Le marché du peroxyde d'hydrogène est mondial car il est de plus en plus utilisé pour remplacer certains produits ayant de fortes contraintes réglementaires dans les industries telles que celles de la fabrication de papier et de carton, celles de fabrication de micro-circuits imprimés.

Le peroxyde d'hydrogène est suffisamment connu pour être classé au sens des différentes réglementations. Ce classement est repris dans le Tableau 16.

Réglementation	Concentration en peroxyde d'hydrogène	Propriétés dangereuses
ADR	$c > 8\%$	<b>Matière comburante, classe 5.1</b> GE I = $C > 60\%$ GE II = $20\% \leq C \leq 60\%$ GE III = $8\% \leq C < 20\%$
	$c > 20\%$	Risque subsidiaire <b>Matière corrosive, classe 8</b>
CLP	$c \geq 50\%$	<b>Liquide comburant</b> Cat 1 = $C \geq 70\%$ Cat 2 = $50\% \leq C < 70\%$
	$c \geq 35\%$	<b>Corrosion cutanée</b> Cat 1A = $C \geq 70\%$ <b>Irritation cutanée</b> Cat 1B = $50\% \leq C < 70\%$ Cat 2 = $35\% \leq C < 50\%$
	$c \geq 5\%$	<b>Lésions oculaires</b> Cat 1 = $8\% \leq C < 50\%$ <b>Irritation oculaire</b> Cat 2 = $5\% \leq C < 8\%$
	$c \geq 25\%$	<b>Danger Chronique</b> Cat 3
	$c \geq 8\%$	<b>Toxicité aiguë</b> Cat 4
	$c \geq 35\%$	<b>Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique</b> Cat 3
Arrêté du 4 août 2005	$C \geq 50\%$	<b>O, Comburant</b> $C \geq 70\%$ R5 – Danger d'explosion sous l'action de la chaleur R8 – Favorise l'inflammation des matières combustibles $50\% \leq C < 70\%$ R8 – Favorise l'inflammation des matières combustibles
		<b>C Corrosif</b> $C \geq 70\%$ R35 – Provoque de graves brûlures $50\% \leq C < 70\%$ R34 – Provoque des brûlures
	$C \geq 8\%$	<b>Xn, Nocif</b> $C \geq 50\%$ R20/22 – Nocif par inhalation et par ingestion $8\% \leq C < 50\%$ R22 – Nocif en cas d'ingestion
		<b>Xi Irritant</b> $35\% \leq C < 50\%$ R37/38 – Irritant pour les voies respiratoires et la peau $8\% \leq C < 50\%$ R41 – Risque de lésions oculaires graves $5\% \leq C < 8\%$ R36 – Irritant pour les yeux

**Tableau 16: Classement du peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène peut être classé en fonction de sa concentration, au sens de la réglementation des installations classées, sous la rubrique 1200 et à partir du 1er juin 2015 à la rubrique 4441.

Même si le peroxyde d'hydrogène est bien connu dans la littérature, les risques qu'il peut présenter peuvent être minorés ou non évalués. L'accidentologie appuie ce constat pour les différentes étapes du cycle de vie.

Toutes ces étapes sont potentiellement source de danger si l'application de bonnes pratiques, la formation du personnel, la connaissance du process, la mise en place de barrières de sécurité, etc, n'ont pas été correctement effectuées...

Aussi les sites fabricant, utilisant ou stockant du peroxyde d'hydrogène devraient requérir d'une attention particulière des inspecteurs des DREAL étant donné que le peroxyde d'hydrogène est classé comme « comburant » au sens de la réglementation des installations classées et qu'il n'est pas un « simple comburant » puisqu'il peut présenter les dangers potentiels suivants :

- ✓ Décomposition (emballage thermique) violente de la préparation,
- ✓ Explosion (détonation) d'un mélange de peroxyde d'hydrogène (reconcentration de la préparation, en mélange avec des substances organiques).
- ✓ Formation de l'acide de Caro (nommé également acide peroxymonosulfurique ou persulfurique), pouvant entraîner une auto-décomposition,
- ✓ Explosion secondaire (le peroxyde d'hydrogène en mélange avec des vapeurs de solvant peut conduire à la formation d'un nuage explosible),
- ✓ Perte de confinement, menant à un risque d'incendie dans le cas de présence de combustible près du stockage, un risque pour l'environnement et des risques pour la santé.

Nous reprenons dans le Tableau 17, les dangers et les barrières pouvant être mises en place. **Chaque cas (utilisation, stockage, process, fabrication...) nécessite une étude de sécurité pour une évaluation réelle des dangers.**

Danger	Protections/sécurités	Méthodes pouvant être proposées
Sensible à une contamination importante	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Éviter l'apport de contaminants dans le peroxyde d'hydrogène,</li> <li>➔ Choisir soigneusement les matériels en contact avec le peroxyde d'hydrogène (tuyauterie, joint, réservoir.. etc),</li> <li>➔ Prêter attention à la qualité de surfaces et au soudage.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Lister les contaminants potentiels,</li> <li>➔ Bibliographie,</li> <li>➔ Vérifier les caractéristiques d'utilisation du matériel en contact avec le peroxyde d'hydrogène (concentration, plage de température)</li> <li>➔ Déterminer la cinétique de la réaction par essais en ARSST et évaluer ainsi l'influence du contaminant sur la stabilité du produit,</li> <li>➔ Contrôle périodique de l'installation.</li> </ul>
Sensible à la chaleur	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Évitez l'apport de chaleur,</li> <li>➔ Contrôle de température nécessaire.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Evaluer la TDAA, la Température critique, la température d'alarme (préparation à base de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par des essais en ARSST</li> <li>➔ Mise en place d'un refroidisseur adapté, ou d'une dilution en cas extrême – par modélisation</li> </ul>
Mélanges avec des organiques peuvent être détonant	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Éviter des mélanges d'explosifs,</li> <li>➔ Contrôle des quantités introduites,</li> <li>➔ Utiliser dans la mesure du possible du peroxyde d'hydrogène de faible concentration,</li> <li>➔ Conserver l'ordre d'addition des produits ainsi que les quantités à introduire,</li> <li>➔ Ne pas surconcentrer par la distillation</li> <li>➔ Assurer en cas de mélange son homogénéité ( agitation appropriée).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Déterminer la cinétique de la réaction par essais en ARSST et évaluer ainsi l'influence de l'organique sur la cinétique du produit,</li> <li>➔ Evaluer les scénarios de dangers en cas d'erreur dans les ajouts – modélisation et/ou essais ARSST</li> <li>➔ Evaluer le rôle de l'agitation sur le mélange et également en cas de panne (ex risque de séparation de phase)</li> </ul>

Danger	Protections/sécurités	Méthodes pouvant être proposées
Décomposition donne de l'oxygène et de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Éviter les zones « stagnantes » de peroxyde,</li> <li>➔ Equiper le réacteur ou tuyauterie de dispositif de décompression d'urgence (disque de rupture, soupape..),</li> <li>➔ Equiper le réacteur de stockage de respiration,</li> <li>➔ Évaluer les paramètres cinétiques du mélange,</li> <li>➔ Éviter la formation de mélanges de vapeur d'oxygène/solvant,</li> <li>➔ Travailler à une température inférieure au point éclair,</li> <li>➔ Equiper l'installation d'une protection contre les explosions (paroi soufflable,...),</li> <li>➔ Procéder selon les cas à l'inertage,</li> <li>➔ Récupérer les effluents via un catch tank,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Dimensionnement des dispositifs de décompression d'urgence (essais en réacteur de 10 litres ou essais en calorimétrie ARSST, VSP2),</li> <li>➔ Déterminer la stabilité du mélange (TDAA, ...) par essais en ARSST,</li> <li>➔ Dimensionnement le catch tank (essais et/ou modélisation),</li> </ul>
Production de produits intermédiaires (ou de sous-produits) instables/explosives	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Faire attention aux mélanges d'acide sulfurique/ alcool,</li> <li>➔ Travailler à petite échelle afin d'identifier et traiter les dangers,</li> <li>➔ Évaluer la variabilité des matières premières vis-à-vis de la cinétique du produit,</li> <li>➔ Vérifier l'existence d'une phase séparée, Évaluer l'exothermie des produits intermédiaires.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Essais en ARSST pour évaluer la cinétique des mélanges,</li> <li>➔ Essais en pilote.</li> </ul>
Oxydant – cas de déversements Risque d'incendie	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Eviter la présence de combustibles et/ou d'agents réducteurs.</li> <li>➔ Présence de bac de rétention (pas de pollution de l'environnement, dilution possible limitant ainsi l'émission de vapeurs toxiques/irritantes)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➔ Contrôle des stockages/ ateliers utilisant l' H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></li> <li>➔ Evaluer les distances de sécurité liés à l'émission du produit renversé avec ou sans dilution.</li> </ul>

**Tableau 17: Rappel des dangers et des sécurités pouvant être mises en place ainsi que les méthodes proposées**

## 10. **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Cinquième édition révisée des recommandations des Nations Unies relatives au transport des marchandises dangereuses – Manuel d'épreuves et de critères – réf. ST/SG/AC.10/11/Rev 5, 2009,
- [2] ADR, Accord européen relatif au transport international des marchandises par route, en vigueur,
- [3] Règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006, Journal officiel des communautés européennes n° L 353 du 31 décembre 2008,
- [4] Arrêté du 4 août 2005 modifiant l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances et transposant la directive 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant vingt-neuvième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE modifiée
- [5] Nomenclature des installations classées - Annexe A de l'article R.511-9,
- [6] Rubrique 1200, mise à jour par le décret n° 2010-1700 du 30 décembre 2010.
- [7] Décret n°2014-285 du 3 mars 2014 modifiant la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement,
- [8] site ECHA, European Chemical Agency  
liens pour le peroxyde d'hydrogène  
[http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031/DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031\\_DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031.html#REGISTRATION](http://apps.echa.europa.eu/registered/data/dossiers/DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031/DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031_DISS-9eb1d325-b3ed-5c99-e044-00144f67d031.html#REGISTRATION),
- [9] Document "European Union Risk Assessment Report - HYDROGEN PEROXIDE - CAS No: 7722-84-1 - EINECS No: 231-765-0- RISK ASSESSMENT,
- [10] Fiche toxicologique INRS FT 123 « Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses »,
- [11] Document « Hydrogen Peroxide Classification and Labelling »- Peroxygens Sector Group (A Sector group of Cefic),
- [12] <http://h2o2.evonik.com/product/h2o2/en/pages/h2o2-safety-training-video.aspx>
- [13] Commission de la santé et de la sécurité du travail CSST, fiche peroxyde d'hydrogène (Québec- Canada)
- [14] Document "Fire and explosion hazards associated with the storage and handling of hydrogen peroxide" by R. Merrifield,

- [15] Document “hydrogen peroxide handling and storage” – SOLVAY INTEROX,
- [16] Document “hydrogen peroxide accidents and incidents: what we can learn from history”, Greene, Ben (Honeywell Technology Solutions, Inc., Las Cruces, NM, United States), Baker, David L. (NASA White Sands Test Facility, NM, United States); Frazier, Wayne (NASA, Washington, DC, United States).
- [17] CHEMICAL COMPATIBILITY DATABASE, COLE-PARMER,  
<http://www.coleparmer.com/Chemical-Resistance>

## 11. LISTE DES ANNEXES

Annexe n°	Intitulé	Nombre de pages
1	Fiche produit du calorimètre ARSST : Essais en calorimètre Reactive System Screening Tolls, ARSST.	1
2	Fiche produit du récipient de 10 litres : Essais en récipient de 10 litres.	3
3	Dimensionner un dispositif de bullage pour limiter le nuage toxique Essais à l'échelle de 35 litres avec dispositif de bullage.	3



## 12. LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableau 1 : Propriétés physiques du peroxyde d'hydrogène en fonction de sa concentration.....	10
Tableau 2 : Production en 2012 du peroxyde d'hydrogène .....	15
Tableau 3 : Liste de producteurs et d'utilisateurs de peroxyde d'hydrogène en Europe .....	15
Tableau 4 : Numéros CAS, CE et Index du peroxyde d'hydrogène.....	17
Tableau 5 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène au sens du règlement CLP .....	18
Tableau 6 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène selon l'ancienne réglementation.....	19
Tableau 7 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport sur route .....	20
Tableau 8 : Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport aérien .....	21
Tableau 9: Classification et étiquetage du peroxyde d'hydrogène pour le transport par voie maritime.....	21
Tableau 10 : Inventaire des mentions de danger du peroxyde d'hydrogène et détermination des rubriques ICPE correspondantes .....	22
Tableau 11 : Liste des matières recommandées (réf. [17]).....	40
Tableau 12 : Points du process soulevant des questions sécurité et méthodes proposées pour les résoudre.....	45
Tableau 13 : Points du process soulevant des questions sécurité et méthodes proposées pour les résoudre.....	48
Tableau 14 : les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place pour le stockage. ....	49
Tableau 15 : les phénomènes dangereux, les effets et les protections mises en place pour le transport en citerne routière. ....	50
Tableau 16: Classement du peroxyde d'hydrogène .....	51
Tableau 17: Rappel des dangers et des sécurités pouvant être mises en place ainsi que les méthodes proposées .....	54
Figure 1 : Schéma de principe pour la fabrication d'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> par le procédé anthraquinone .....	8
Figure 2 : Propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à 25°C et 1,013 bar.....	11
Figure 3 : Chaleur spécifique de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fonction de la concentration .....	11

Figure 4 : Sites de productions des principaux producteurs de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	14
Figure 5 : cycle de vie schématique de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	23
Figure 6 : Perte en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en fonction du pH.....	31
Figure 7 : diagramme d'explosivité de mélanges peroxyde d'hydrogène /substance organique .....	33
Figure 8 : diagramme d'explosivité de l'acide de Caro .....	34

# **ANNEXE 1**

## **FICHE PRODUIT DU CALORIMETRE ARSST**



**ANNEXE 1 : FICHE PRODUIT DU CALORIMETRE ARSST****ESSAIS EN CALORIMÈTRE REACTIVE SYSTEM SCREENING TOLLS, ARSST.****MODE OPERATOIRE.**

Un échantillon de produit de 10 cm<sup>3</sup> est placé dans un ballon en verre ouvert. Une résistance chauffante est placée autour de la paroi du ballon. L'isolation de l'ensemble est réalisée à partir d'une feuille aluminium et d'un isolant en roche céramique. L'ensemble est placé dans une enceinte en acier inox de 350 cm<sup>3</sup> étanche, pouvant monter en pression. Cette enceinte est à température ambiante.

La phase liquide est agitée à l'aide d'un barreau magnétique, tout au long de l'essai.

L'évolution de la réaction est mesurée à la fois par un thermocouple, revêtu d'une gaine d'acier inox, qui est placé dans le produit à tester et par un capteur de pression.

Au cours de l'essai, l'appareil impose une montée en température prédéfinie qui est comprise entre 0,2°C et 2°C.

La mise sous pression du récipient permet d'augmenter la température d'ébullition. On peut ainsi mesurer des cinétiques d'emballement de réaction à des pressions correspondant à l'ouverture des dispositifs de décompression du contenant étudié.

Il faut noter que les vapeurs émises par les 10 cm<sup>3</sup> de produit peuvent se condenser dans le récipient de 350 cm<sup>3</sup>, qui n'est pas thermostaté.

**EXPLOITATIONS**

A partir des essais en ARSST, il est possible en outre :

- De déterminer les paramètres cinétiques ( $E_a/R$  et  $\ln(K)$ ) de la décomposition,
- De dimensionner les dispositifs de sécurité d'urgence (évent).
-



# **ANNEXE 2**

## **FICHE PRODUIT DU RECIPIENT 10 LITRES**



## ANNEXE 2 : FICHE PRODUIT DU RECIPIENT 10 LITRES

### ESSAIS EN RECIPIENT DE 10 LITRES

Cette méthode d'essai permet de déterminer la capacité que doivent avoir les dispositifs de décompression d'urgence, installés sur les GRV, ou les citernes affectés au transport d'un PO du type F, ou d'une MAR de type F.

Lors des essais, le récipient d'essai est chauffé à une température représentative d'une immersion totale d'une citerne dans les flammes ou du transfert thermique à travers l'isolation qui en résulterait avec l'hypothèse d'une perte sur 1% de la surface.

Cet essai est décrit dans l'appendice 5 du Manuel ONU d'Epreuves et de Critères, réf. ST/SG/AC.10/11/Rev 5 : «Exemple de méthode d'essai pour le dimensionnement des dispositifs de décompression».

#### INSTALLATION

Le récipient d'essai est constitué par un réservoir-type en acier inoxydable d'un volume brut de 10,7 litres.

La partie supérieure du récipient comporte:

- un orifice de 1 mm, ou une soupape de décompression réelle dont le diamètre est déterminé en extrapolant à partir des caractéristiques de la soupape de la citerne mobile, pour simuler la soupape de décompression de la citerne mobile.
- Un second orifice représente l'orifice de décompression d'urgence ; il est fermé par un disque de rupture. On peut donner à cet orifice un diamètre variable en utilisant des disques à lumière de diamètre différent.



La pression d'éclatement des disques de rupture doit être égale à la pression maximale d'éclatement des disques de rupture de la citerne, soit entre 3,0 et 3,5 bar. Pour des raisons de sécurité, le récipient de 10,7 litres est muni de deux sécurités : 1) une électrovanne en partie basse qui permet d'évacuer la phase liquide en cas de surpression importante dans le récipient, 2) le disque à lumière qui s'arrache à pression élevée permettant ainsi un diamètre de passage maximal pour les produits de décomposition.

- Un élément chauffant, relié à une alimentation constante, est enroulé sur la paroi du récipient au dessous du niveau du liquide.  
Tout le récipient est calorifugé avec de la laine de roche.

Le récipient de 10 litres est équipé de 3 mesures de température, deux en phase liquide (en bas et en haut de la phase liquide), une en phase gazeuse et d'une mesure de pression. Sur notre installation, la masse réactionnelle évacuée est également mesurée en pesant le récipient en continu.

Les essais doivent être exécutés sur un site d'essai avec une zone de sécurité appropriée, les produits de décomposition étant susceptibles de s'enflammer.

## MODE OPERATOIRE

Les étapes sont les suivantes :

- Mise en place du disque à lumière et du disque de rupture,
- En cas de soupape de décompression, réglage de cette dernière à la pression d'ouverture de la soupape de la citerne et mise en place de la restriction pour représenter la soupape de la citerne,
- Remplissage du récipient avec la quantité de matière nécessaire pour atteindre le même degré de remplissage que celui utilisé dans la citerne (degré maximal de remplissage de 90% en volume),
- La vitesse de chauffage  $DT/dt$  (en K/min) est calculée en fonction des caractéristiques de la citerne, des propriétés de la préparation, selon les formules suivantes :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{q_i + q_d}{M_t \times C_p} \times 60$$

$$q_i = 70961 \times F \times [(1 - F_r) \times A]^{0,82}$$

$$q_r = 70961 \times F \times [F_r \times A]^{0,82} \text{ avec}$$

$q_i$ (W)	Apport de chaleur par l'intermédiaire de la surface indirectement exposée (partie isolée),
$q_r$ (W)	Apport de chaleur par l'intermédiaire de la surface exposée directement (partie non-isolée),
$A$ (m <sup>2</sup> )	surface mouillée de la citerne/du GRV,
$M_t$ (kg)	Masse totale de produit dans la citerne/GRV,
$C_p$ (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Chaleur spécifique du produit,
$F_r$	Partie de la citerne directement chauffée : $F_r=1$ si citerne non isolée - $F_r=0,01$ si citerne isolée
$F$	facteur d'isolation,
$F = 1$	pour les réservoirs non isolés ou

$$F = \frac{U(923 - T)}{47032}$$

pour les réservoirs isolés  
avec  
 $U = K/L$  (W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>) coefficient de transmission thermique de l'isolant,  
 $K$  (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) conductivité thermique de la couche d'isolant,  
 $L$  (m) épaisseur de la couche d'isolant  
 $T$  (°C) température de la matière au moment de la décompression.

Le récipient est chauffé à la vitesse souhaitée en injectant la puissance nécessaire à l'élément de chauffage. Une vitesse de chauffage plus importante que celle calculée peut être initialement appliquée jusqu'à une température de 5°C au-dessous de la température de décomposition auto-accelérée (pour un colis de 50 kg).

Après la rupture du disque, le chauffage doit être appliqué durant approximativement 30 minutes pour s'assurer que les effets dangereux ont bien été tous pris en compte. Dans le cas où il n'y a plus de produit dans le récipient (information fournie en continu par une balance placée sous celui-ci), le chauffage est arrêté immédiatement.

On fait varier le diamètre de l'orifice du disque à lumière jusqu'à ce que la pression maximale enregistrée ne dépasse pas celle définie par les caractéristiques de la citerne ou du GRV.

La surface totale d'évent doit être telle que le maximum enregistré en pression ne soit pas supérieur à la pression d'épreuve des citernes/des GRV choisis. Le nombre d'événements et leur taille sont ensuite déterminés en fonction des tailles standards d'événements et des dimensions de la citerne.

**Critères du test et méthode pour atteindre les résultats.**

La surface minimale ou appropriée des orifices de dégagement d'un GRV ou d'une citerne de transport, peut être calculée en utilisant la surface minimale ou appropriée de l'orifice de dégagement qui a été éprouvée au cours de l'essai du récipient de 10 litres, pour laquelle la pression maximale ne dépasse pas la pression d'épreuve de la citerne /du GRV et en utilisant également les volumes du récipient et de la citerne de transport / du GRV.

La surface totale minimale des orifices de dégagement d'un GRV ou d'une citerne de transport est donnée par la relation suivante :

$$A_{citerne/GRV} = \frac{V_{citerne/GRV} \times A_{réacteur}}{V_{réacteur}}$$

avec

$A_{citerne/GRV}$	surface des orifices de dégagement de la citerne /du GRV, (en m <sup>2</sup> )
$A_{réacteur}$	surface des orifices de dégagement du réacteur de 10 l, (en m <sup>2</sup> )
$V_{réacteur}$	volume du réacteur de 10 l, (en m <sup>3</sup> )
$V_{citerne/GRV}$	volume de la citerne /du GRV, (en m <sup>3</sup> )



## **ANNEXE 3**

**DIMENSIONNER UN DISPOSITIF DE BULLAGE POUR LIMITER  
LE NUAGE TOXIQUE**



## ANNEXE 3 : DIMENSIONNER UN DISPOSITIF DE BULLAGE POUR LIMITER LE NUAGE TOXIQUE

### ESSAIS A L'ECHELLE DE 35 LITRES AVEC DISPOSITIF DE BULLAGE.

L'essai décrit ci-après a été mis en place spécifiquement par rapport aux caractéristiques de l'installation (réservoir de stockage, catch tank et ligne de bullage) et de la préparation d'APAA à 35%.

En cas d'emballement thermique, l'événement de la cuve de stockage s'ouvre empêchant ainsi la rupture mécanique de la cuve mais entraînant l'émission d'un nuage toxique.

Afin de réduire notablement l'émission d'un nuage toxique, une barrière passive a été proposée : elle consiste en une canalisation reliant la sortie du disque de rupture avec un dispositif de bullage (tronçon de canalisation régulièrement percé permettant de refroidir les effluents liquides et gazeux) au fond du bassin de dilution contenant 60 m<sup>3</sup> d'eau.

Des essais à l'échelle de 30 litres ont été réalisés à l'INERIS pour :

- ✓ Dimensionner le dispositif de bullage en fond de bassin pour le piégeage de l'effluent toxique issu de l'événement du réservoir de stockage de 16 m<sup>3</sup>, suite à la décomposition d'APAA à 35%,
- ✓ Estimer l'efficacité de piégeage de l'effluent
- ✓ Recalculer le nuage toxique résiduel, en donnant les distances de sécurité nécessaires à l'étude de danger pour ce scénario de danger résiduel.

Un premier travail avait consisté à dimensionner l'événement du réservoir de stockage, via les essais avec le récipient de 10 litres (cf annexe 2).

#### MODE OPERATOIRE.

Le récipient de 35 litres est rempli à 50% (16kg environ) de façon à obtenir les effets maximum en terme de débit à l'événement, suivant les résultats des essais aux échelles de 0,81 l et 10 l précédemment obtenus.

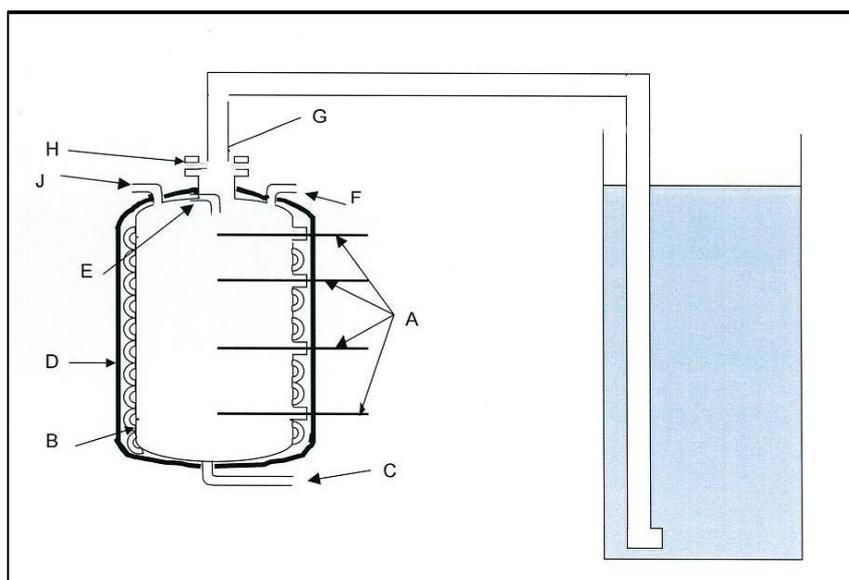
Le **récipient, équipé de mesures de températures et de pression** est connecté par une tuyauterie inox de 40 mm intérieur à un **laveur transparent équipé de mesures de températures** permettant d'observer l'hydrodynamique du jet, ainsi que l'augmentation du niveau. Le laveur est rempli d'eau comme pour le bassin réel.

**Les laveur et réacteur sont pesés en continu**, mais les pesées avant et après essai sont fait sur une balance de laboratoire indépendante.

Ces **mesures de masse et les analyses chimiques** de la préparation avant essai, et après essais du liquide restant dans le récipient de 30 litres et du liquide dans le catch tank, permettent ainsi de réaliser **le bilan matière de la réaction et ainsi évaluer l'efficacité du piégeage**.

L'injection est un simple orifice de 30 mm en bas de laveur, avec une garde d'eau initiale de 700 mm. Cet orifice représente à l'échelle 1 un des 550 trous de bullage de la canalisation réelle.

L'installation est schématisée dans la figure suivante.



- A\_ Capteurs de température,
- B\_ Résistance chauffante
- C\_ Vanne de vidange,
- D\_ Isolation,
- E , F, G \_ piquage pour capteur de pression, vanne de respiration,
- H\_ évent
- G \_ canalisation et catch tank

## EXPLOITATIONS

A partir de ces essais, on a défini :

- le dispositif de bullage en fond de bassin pour le piégeage de l'effluent toxique issu de l'évent de la cuve de stockage de 16 m<sup>3</sup>, permettant de limiter les effets de la décomposition du peroxyde organique à base d'acide péracétique à 35%. Par contre des prescriptions de protection thermique de la cuve ont été imposées suite aux résultats obtenus et devant être associées à ce dispositif ;
- l'efficacité de piégeage des gaz toxiques a été estimée à plus de 92% sur la base d'un essai à l'échelle de 65 litres pour le laveur, simulant le bassin de dilution. On détruit 41% de la fonction peroxyde d'origine et la cuve contient encore, en fin d'opération, 31% d'acide acétique et des quantités négligeables de peroxydes d'hydrogène et d'acide peracétique à moins de 1,2%. Le laveur contient une solution diluée à moins de 4% d'acide peracétique, 2% d'acide acétique et à moins de 0,5% de peroxyde d'hydrogène,
- Le nuage toxique résiduel provient principalement de l'émission à partir du bassin de dilution, d'un gaz composé vraisemblablement d'oxygène saturé à moins de 2% en acides acétique et peracétique à la température maximale de 55°C si la température initiale du bassin est de 28°C. En l'absence de données pour l'acide peracétique, on

a choisi à l'époque le seuil IDLH de 50 ppm de l'acide acétique. La distance d'effet est alors pour ce seuil arbitraire de 50 ppm inférieure à 100 m. La réduction de la distance reste inscrite dans les limites de l'usine.

Le risque de production d'une fuite toxique d'acide acétique est maîtrisé, grâce à la barrière passive que représente le dispositif de bullage en fond de bassin de dilution et la distance d'effet reste inscrite dans les limites de l'usine

