



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Etude bibliographique relative au développement de réactions chimiques non contrôlées dans l'industrie

Direction des Risques Accidentels

JUIN 2000

PREAMBULE

Le présent document a été établi :

- Au vu des données scientifiques et techniques disponibles ayant fait l'objet d'une publication reconnue ou d'un consensus entre experts,
- Au vu du cadre légal, réglementaire ou normatif applicable.

Il s'agit de données et informations en vigueur à la date de l'édition du document en juin 2000.

Le présent document comprend des propositions ou des recommandations. Il n'a en aucun cas pour objectif de se substituer au pouvoir de décision du ou des gestionnaire(s) du risque ou d'être partie prenante.

ANALYSE

A la demande du Service de l'Environnement Industriel (SEI) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE), la Direction des Risques Accidentels (DRA) de l'INERIS s'est attachée à réaliser une étude de la bibliographie française et étrangère relative à l'occurrence de réactions chimiques incontrôlées dans l'industrie.

Les accidents qui ont été recensés sont pour la plupart imputables, soit à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé, soit à une conception inadaptée des installations ou à une défaillance de ces dernières, soit encore à des erreurs humaines.

Le détail de chacune de ces causes génériques est développé dans le présent rapport qui fournit, en outre, des exemples d'accidents permettant d'illustrer les dérives répertoriées ayant conduit à une perte de contrôle de procédés chimiques.

Enfin, le constat des différentes dérives répertoriées sur la base de la revue bibliographique menée a permis de compléter les recommandations développées dans l'ouvrage de référence « Retour d'expériences-Chimie fine-recommandations-Mai 1996, publication conjointe de l'Union des Industries Chimiques (UIC) et du Ministère de l'Environnement » pour ce qui est des dispositions de prévention et de protection à mettre en œuvre lors de l'exploitation de procédés chimiques.

Etude bibliographique relative au développement de réactions chimique non contrôlées dans l'industrie

CGR : 23414

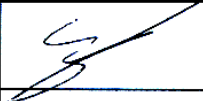

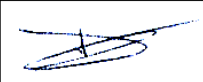
	Nom	Qualité	Date	Visa
Rédacteur	Bruno GIOVANNINI	Ingénieur à la Direction des Risques Accidentels	13/06/00	
Vérificateur	Didier GASTON	Directeur adjoint des Risques Accidentels	13/06/00	
Approbateur	Didier GASTON	Directeur adjoint des Risques Accidentels	13/06/00	

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE	2
ANALYSE	3
TABLE DES MATIERES	5
1. EMBALLEMENT THERMIQUE DE REACTION : DESCRIPTION SYNTHETIQUE DU PHENOMENE	7
2. REVUE DES REACTIONS AYANT ETE IMPLIQUEES DANS LES ACCIDENTS RECENSES	9
3. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE RELATIVE AUX CONDITIONS ET PARAMETRES A L'ORIGINE DES EMBALLEMENTS DE REACTION DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE	17
3.1 Causes liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé	18
3.2 Causes liées à une conception ou à un dysfonctionnement des installations	19
3.2.1 Causes liées à une mauvaise maîtrise de la température	19
3.2.2 Causes liées à un problème d'agitation	20
3.2.3 Causes liées à un chargement incorrect des réactifs	21
3.2.4 Causes liées à une maintenance imparfaite	22
3.2.5 Causes liées à une erreur humaine individuelle	23
3.3 Remarques sur les causes génériques des accidents recensés	24
3.3.1 Les emballements thermiques homogènes	24
3.3.2 Les emballements thermiques hétérogènes	25
4. ADEQUATION DES RECOMMANDATIONS DEVELOPPEES DANS LE RAPPORT « RETOUR D'EXPERIENCES – CHIMIE FINE » DE MAI 1996	26
5. CONCLUSION	30
INDEX - GLOSSAIRE	32
REFERENCES	33
ANNEXE A : REVUE DES ACCIDENTS EFFECTUEE PAR LE BARPI	35
ANNEXE B : RETOUR D'EXPERIENCES – CHIMIE FINE – RECOMMANDATIONS	36

INTRODUCTION

A la demande du Service de l'Environnement Industriel (SEI) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE), la Direction des Risques Accidentels (DRA) de l'INERIS s'est attachée à réaliser une étude de la bibliographie française et étrangère relative à l'occurrence de réactions chimiques incontrôlées dans l'industrie.

On notera ici en préambule que **l'appellation « réaction chimique incontrôlée » désigne tout phénomène accidentel qui met en jeu une réaction chimique dont la maîtrise n'est pas assurée, qu'il s'agisse d'un emballement thermique de réaction, ou du mélange accidentel de deux produits incompatibles.**

Conformément à sa proposition du 21 octobre 1999, référencée DRA-COM-BGi/Ylé – n°1212.doc/99 – 23414/P01, et à la commande n°121/99 du SEI, en date du 30 novembre 1999, la prestation de l'INERIS a consisté à :

- 1) Réaliser une description synthétique du phénomène d'emballement de réaction.
- 2) Mener une revue bibliographique relative au développement de réactions non contrôlées dans l'Industrie chimique.
 Pour ce faire, l'INERIS s'est notamment appuyé sur l'accidentologie relative à ce sujet, ainsi que sur divers articles de la littérature traitant de l'analyse des causes des emballements de réactions dans l'industrie.
- 3) Sur la base de la revue bibliographique susmentionnée, réaliser une synthèse relative aux conditions et paramètres qui sont à l'origine des emballements de réactions dans l'industrie.
- 4) Analyser dans quelles mesures les recommandations développées dans certains ouvrages de référence (Cahier n°12 de l'UIC, « Retour d'expériences-Chimie fine-recommandations-Mai 1996, Ministère de l'Environnement »), pour ce qui est des dispositions de prévention et de protection, permettent de traiter les différentes dérives que l'étape 2) a permis de mettre en lumière.

L'INERIS a réalisé son étude au vu des connaissances techniques connues au jour de l'établissement du présent rapport.

1. EMBALLEMENT THERMIQUE DE REACTION : DESCRIPTION SYNTHETIQUE DU PHENOMENE

Le phénomène d’emballement thermique correspond à la perte de contrôle de la température d’une substance chimique ou d’un milieu réactionnel placés au sein d’une enceinte ou d’un système fermé.

Lors de la mise en œuvre d’un procédé, ce phénomène est susceptible de se produire quand la quantité de chaleur produite au sein du milieu réactionnel est supérieure à la quantité de chaleur évacuable vers l’extérieur.

La production de chaleur au sein d’un milieu réactionnel peut être due à une transformation physique exothermique (cristallisations, mélanges....) ou chimique. Dans ce dernier cas, le milieu réactionnel peut subir une élévation de température :

- du fait de l’exothermicité d’une réaction chimique (principale ou secondaire, désirée ou non),
- lorsqu’il est composé de substances qui sont portées à une température supérieure à leur température de décomposition,
- lorsqu’il est composé de substances dont la décomposition est autocatalytique,
- lorsqu’il est le siège d’une réaction produisant des gaz.

La production de chaleur, ou la puissance thermique d’une réaction chimique ($\frac{dQ_p}{dt}$), est proportionnelle au volume du milieu réactionnel, V , à l’enthalpie de la réaction, ΔH_R et à la vitesse de réaction, r ; cette dernière étant elle-même une fonction exponentielle de la température, d’après la loi d’Arrhenius.

On a, dans le cas d’un milieu parfaitement homogène :

$$\frac{dQ_p}{dt} = r \cdot V \cdot (-\Delta H_R)$$

et

$$r = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X)$$

avec :	$\left(\frac{dQ_p}{dt}\right)$:	puissance thermique de la réaction en W
	V	:	volume du milieu réactionnel en m ³
	ΔH_R	:	enthalpie de la réaction en J/mol
	r	:	vitesse de réaction en mol/m ³ /s
	f(X)	:	fonction du taux d’avancement de la réaction
	E _a	:	énergie d’activation de la réaction en J/mol
	R	:	constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K)
	T	:	température en K
	A	:	facteur préexponentiel

L'évacuation de chaleur du fait des échanges thermiques avec le milieu extérieur est quant à elle proportionnelle au gradient de température établi entre le milieu réactionnel et le système de refroidissement, $T - T_C$, à la surface d'échange de chaleur, S , ainsi qu'au coefficient global de transfert de chaleur, U .

On a, dans un milieu parfaitement homogène :

$$\frac{dQ_E}{dt} = U \cdot S \cdot (T - T_C)$$

avec :

$\left(\frac{dQ_E}{dt}\right)$:	puissance du refroidissement en W
U	:	coefficient global de transfert de chaleur en W/m ² /K
S	:	surface en m ²
T	:	température du milieu réactionnel en K
T_C	:	température du système de refroidissement

Dans ce cas, il se produit une accumulation de chaleur qui se traduit par une élévation de température du milieu.

Lorsque la puissance du système de refroidissement est inférieure à celle de la réaction, il se produit, au sein d'un milieu parfaitement homogène, une accumulation de chaleur qui se traduit par une élévation de température du milieu suivant l'équation :

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(X) \cdot V \cdot (-\Delta H_R) - U \cdot S \cdot (T - T_C) \quad (1)$$

avec :

$\frac{dT}{dt}$:	vitesse de montée de la température en K/s
C_p	:	capacité calorifique du milieu réactionnel en J/kg/K
m	:	masse du milieu réactionnel en kg

Cette augmentation de température provoque une accélération de la réaction, qui à son tour, augmente la puissance thermique de la réaction. Dans la mesure où cette dernière augmente exponentiellement avec la température, tandis que la puissance de refroidissement n'augmente que linéairement, la température du milieu réactionnel va croître de plus en plus rapidement : c'est l'emballement de la réaction.

A haute température, cet emballement s'accompagne de l'émission d'une phase gazeuse de plus en plus importante, résultant de la production de gaz de décomposition incondensables et/ou de l'augmentation de la tension de vapeur du mélange réactionnel.

Lorsque la pression atteint la pression de rupture des parties les plus fragiles de l'enceinte contenant le milieu réactionnel (disque de rupture, équipements en verre,...), ces dernières sont susceptibles d'éclater en libérant brutalement une importante quantité d'énergie, ainsi que des produits éventuellement toxiques ou inflammables.

Le bilan thermique (1) résulte d'un modèle simplifié qui suppose un comportement parfaitement homogène du milieu, la température et la composition étant supposées uniformes.

Dans certains cas rencontrés dans l'industrie, ce bilan peut être beaucoup plus complexe, particulièrement lorsque le système réactionnel adopte un comportement hétérogène lié, par exemple, à l'apparition de réactions rapides, initiées par une source d'amorçage locale (point chaud, impureté, surconcentration localisée...).

Le chapitre 2 ci-après présente une synthèse bibliographique relative aux réactions chimiques qui ont été impliquées dans des accidents industriels, tandis que le chapitre 3 présente une revue des conditions et paramètres à l'origine des dérives incontrôlées de réactions dans l'industrie chimique.

Pour mener sa revue bibliographique relative au développement de réactions non contrôlées dans l'Industrie chimique, l'INERIS s'est appuyé, d'une part, sur l'accidentologie relative à ce sujet, et, d'autre part, sur divers articles de la littérature traitant de l'analyse des causes des emballements de réactions dans l'industrie [1]-[15].

Il doit être clair que les considérations présentées dans les chapitres qui suivent ont été développées à partir d'une analyse bibliographique [1]-[18] relative à des accidents survenus dans l'industrie chimique, et, qu'à ce titre, elles ne prétendent pas à l'exhaustivité.

2. REVUE DES REACTIONS AYANT ETE IMPLIQUEES DANS LES ACCIDENTS RECENSES

Pour ce qui concerne l'accidentologie, l'INERIS a notamment consulté la base de données ARIA du BARPI (Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles, France). Le résultat de cette interrogation est reporté intégralement en annexe A du présent rapport.

Sur la base d'une étude qui a permis de recenser 189 accidents sur une période allant de 1962 à 1984, MADDISON et ROGERS [1] ont mis en lumière les réactions chimiques responsables des sinistres identifiés.

Le détail des types de réactions incriminées est reporté dans le Tableau 1 suivant :

Type de réaction	Pourcentage d'accidents recensés
Polymérisations	34 %
Nitrations	8 %
Sulfonations	7 %
Réactions d'hydrolyse	5 %
Salifications (formations de sels)	4 %
Halogénations (Chlorations, bromations,...)	4 %
Alkylations	3 %
Aminations	2 %
Diazotations	2 %
Réactions d'oxydation	1 %
Estérifications	0,5 %
Autres	29,5 %

Tableau 1 : Types de réactions responsables des accidents répertoriés [1]

Le Tableau 1 précédent fait apparaître que, statistiquement, les réactions de polymérisation, de nitration, de sulfonation et d'hydrolyse sont responsables du plus grand nombre d'accidents, la plupart de ces réactions étant par ailleurs bien connues comme étant très exothermiques ou susceptibles de libérer d'importantes quantités de produits gazeux..

On notera ici que parmi les réactions de polymérisation répertoriées, près d'un tiers sont des réactions de synthèse de résines formo-phénoliques [2].

Ces réactions, qui sont d'une grande importance industrielle, font pourtant partie de celles qui ont été le plus étudiées, tant sur le plan de la chimie que de la sécurité de mise en œuvre. Elles sont à ce titre l'objet d'une abondante littérature [19]-[27]....

De manière plus générale, MARTEL [18] a entrepris de répertorier les réactions chimiques dangereuses qui ont été impliquées dans des incidents industriels.

C'est ainsi que le détail des réactions chimiques potentiellement dangereuses répertoriées [18] pour ce qui concerne les différentes familles de produits, est fourni dans les tableaux 2 à 2e.

Pour certaines réactions, des exemples d'accidents sont donnés à titre d'illustration. Ces exemples sont tirés de la base de données ARIA du BARPI. Ils apparaissent en gras dans la deuxième colonne des tableaux 2 à 2e.

Famille de produits	Réactions dangereuses répertoriées [18]
Acides carboxyliques	Réactions d'oxydation (oxygène, peroxydes, agents oxydants) (époxydation d'huiles de soja)
	Instabilité de l'acide formique, des diacides, de l'acide pyruvique..
	Incompatibilités avec les produits basiques
	Réactions de polymérisation
	Réactions d'hydrogénations (emballage d'une hydrogénation en présence de borohydrure de sodium et de trifluorure de bore)
	Réactions de phosgénéation (emballage d'une réaction de phosgénéation)
Alcools/Glycols	Action des métaux, des composés organométalliques et des bases fortes (hydroxyde de sodium,...)
	Action des halogènes et des agents d'halogénéation (chloration d'un alcool au chlorure de thionyle, chloruration de la diéthanolamine au chlorure de thionyle)
	Action des dérivés phosphorés
	Action de l'acide perchlorique ou de ses sels
	Action de l'acide nitrique et des nitrates.
	Réactions d'oxydations (action de l'oxygène, des peroxydes, permanganates, bichromates, oxydes métalliques, chlorates, chlorites..)
	Instabilité des alcools insaturés
	Déshydratation d'alcools (action de l'acide sulfurique....)
Aldéhydes, cétones et acétals	Réactions d'oxydations (oxygène, agents oxydants)
	Réactions de polymérisation (polymérisation explosive d'acroléine)
	Réactions de condensation (synthèse de résines formo-phénoliques)
	Action du brome, des bases...
	Peroxydation des acétals
Amides (en particulier le DMF, solvant très utilisé)	Action des halogènes et des dérivés halogénés inorganiques (chlorure de thionyle)
	Action des oxydants
	Action des réducteurs (décomposition de DMF par de l'hydrure de sodium)
	Instabilité des amides (coulée d'un aldéhyde dans un mélange d'eau oxygénée, d'anhydride maléïque, de chlorure de méthylène et de DMF)
	Réactions dangereuses des isocyanates (isocyanate de méthyle -MIC- pollué par du chloroforme, de l'eau et des ions ferreux)

Tableau 2 : Réactions dangereuses par famille de produits d'après [18]

Famille de produits	Réactions dangereuses répertoriées [18]
Amines	Formation de complexes acide-base instables
	Action des époxydes
	Réactions de diazotations (formation de sels de diazonium)
	Instabilité de l'aziridine
	Réactions d'oxydation (ozone, peroxydes, fluor, acide nitrique, oxydes d'azote..)
	Halogénéation des amines
	Instabilité des hydrazines
	Instabilité des composés aminés éthyléniques (Polymérisation intempestive de 3,4-méthylènedioxi-N-éthylaniline)
Anhydrides et chlorures d'acides	Hydrolyse
	Action des alcools
	Action des acides
	Action des peroxydes
	Réactions d'oxydation (oxygène, nitrates, agents oxydants)
	Instabilité des anhydrides maléique, phtalique et succinique
	Réaction de Friedel et Crafts avec le chlorure de benzoyle
Argent et dérivés	Réaction du chlorure d'argent avec l'aluminium et les solutions d'ammoniaque
	Réactivité du nitrate et de l'oxyde d'argent
Arsenic et dérivés	Oxydation de l'arsenic
	Réaction d'oxydation avec l'oxyde d'arsenic (III)
	Instabilité de l'arsine et des sulfures d'arsenic
	Réaction du trichlorure d'arsenic avec les métaux
Azote et dérivés	Instabilité des produits azotés (azotures, hydrazine, tétraoxyde de diazote, trichlorure d'azote)
	Réactions d'oxydo-réduction impliquant des produits azotés (acide nitrique, oxydes d'azote, nitrites, nitrates)
Bore et dérivés	Réactions d'oxydo-réduction
	Instabilité des hydrures de bore et de certains perborates
Calcium et dérivés	Réaction avec l'eau et les hydroxydes
	Réaction avec les métaux
	Réaction avec les oxydes et les carbonates
	Réactivité de l'hypochlorite de calcium
	Hydratation de l'oxyde de calcium
Carbone et dérivés (dioxyde et monoxyde)	Réactions d'oxydo-réduction
Chrome et dérivés	Oxydation du chrome
	Réaction des sels de chrome avec l'eau
	Réaction des oxydes de chrome, des chromates et dichromates avec les réducteurs
Composés phosphorés	Réactions impliquant les phosphines, les phosphites et les phosphates
Composés siliciés	Réactions de la liaison silicium-hydrogène, silicium-chlore et silicium-carbone

Tableau 2b : Réactions dangereuses par famille de produits d'après [18] (suite)

Famille de produits	Réactions dangereuses répertoriées [18]
Dérivés halogénés	Action des bases
	Action de sels métalliques
	Action des composés organométalliques
	Action des composés éthyléniques et aromatiques
	Action des métaux
	Réactions d'oxydations (peroxydations, oxygène, agents d'oxydation..)
	Instabilité des composés halogénés éthyléniques, acétyléniques et des dérivés halogénés aromatiques (synthèse de trichloro-2,4,5-phénol) (polymérisation de chlorure de vinyle)
	Réactions de phosgénéation (emballage d'une réaction de phosgénéation)
Dérivés nitrés	Instabilité des dérivés nitrés (nitrate de cellulose)
	Action des bases (hydroxydes alcalins, alcoolates alcalins, ammoniac, amines...)
	Action des acides (sulfurique, phosphorique, nitrique, formique, acides de Lewis, ..)
	Réactions des dérivés nitrés aromatiques (nitrodiphénylamine, para et orthonitrochlorobenzène (mélange de dichloronitrobenzène et de difluoronitrobenzène) (Dinitrotoluène et nitrocésol)
	Réactions d'oxydation et/ou de nitration
	Réactions dues au caractère oxydant des dérivés nitrés
Dérivés soufrés	Réactions de sulfonations
	Instabilité du diméthylsulfoxyde (DMSO) et de ses produits de transformation
	Réactions impliquant le chlorure de thionyle (notamment avec l'eau), les sulfates de dialkyle (sulfate de diméthyle)
Esters	Action des oxydants puissants (eau oxygénée)
	Réduction aux hydrures
	Polymérisation de l'acétate de vinyle , des acrylates et du dicétène
Ethers-oxydes (oxyde d'éthylène, de propylène, ...)	Peroxydations
	Halogénations (chlore, brome, chlorure de sulfuryle...)
	Action d'acides
	Instabilité des éthers oxydes (notamment de l'oxyde d'éthylène et de l'oxyde de propylène)
	Réactions d'oxydations(oxygène, peroxydes, ozone, acide perchlorique, acide nitrique...)
Fer et dérivés	Réactions d'oxydation et réaction avec l'eau
	Oxydation de l'oxyde de fer (II)
	Catalyse de décomposition par l'oxyde de fer (III) (peroxydes, hypochlorites)
	Réactivité des sulfures de fer
	Instabilité des hexacyanoferrates
Fluor et dérivés	Réactions avec la plupart des éléments et leurs composés

Tableau 2c : Réactions dangereuses par famille de produits d'après [18] (suite)

Famille de produits	Réactions dangereuses répertoriées [18]
Halogènes (Chlore, brome, fluor, iode) et dérivés	Réactions avec la plupart des éléments et leurs composés (Chloration au chlorure de sulfuryle) (chlorure de cyanurile)
	Réactions de l'acide chlorhydrique avec les métaux
	Instabilité du dioxyde de chlore
	Réactions d'oxydation à l'acide perchlorique et avec les sels oxygénés du chlore (hypochlorites, chlorites, chlorates) (décomposition thermique de chlorhydrate)
Hydrocarbures	Instabilité des hydrocarbures insaturés (Ethylène, propène, diènes, acétylène, propyne, butadiène, cyclopentadiène, composés acétyléniques, vinylacétylène.....) (polymérisation explosive de butadiène)
	Polymérisation des hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène, styrène...) (Styrène et acide métacrylique)
	Halogénéation des hydrocarbures (action du chlore, du fluor, du brome et de l'iode)
	Oxydation des hydrocarbures (action de l'oxygène, de l'air, notamment dans le cas des hydrocarbures insaturés, action de l'ozone, action des oxydes d'azote, action de l'acide nitrique, du nitrite de sodium, action d'oxydants sur des cycles aromatiques, action des peroxydes...) (Oxydation d'huiles)
Hydroxydes	Réaction de catalyse de décompositions par les hydroxydes de sodium ou de potassium (mélange d'hydroxylamine et d'hydroxyde de potassium)
Lithium	Réactions avec l'eau et l'eau oxygénée
Manganèse et dérivés	Oxydation du manganèse Réaction d'oxydation avec les permanganates et l'oxyde de manganèse
Métaux fortement réducteurs (Sodium, Potassium, Magnésium, Aluminium)	Réaction avec le carbone et ses dérivés (dioxyde et monoxyde de carbone)
	Réaction avec l'air et l'eau
	Réactions avec les composés azotés (ammoniac, sels d'ammonium, hydrazine, nitrites, nitrates..)
	Action des halogènes et des halogénures
	Réaction des carbonates et des hydroxydes de sodium ou de potassium avec les acides et avec l'eau
	Réactivité du peroxyde de sodium
	Réactivité du perchlorate de magnésium
	Réactivité du borohydrure d'aluminium, du chlorure d'aluminium anhydre
	Réaction des hydrures de sodium (décomposition de DMF par de l'hydrure de sodium)
Métaux (autres) et dérivés (Vanadium, cobalt, cuivre, nickel, zinc, étain...)	Réactions d'oxydation
	Réaction avec les halogènes
	Propriétés oxydantes des oxydes et des sels (nitrates, chlorates..)
	Réactivité des sulfures et des cyanures (phtalocyanure de cuivre, zinc-pyrone)

Tableau 2d : Réactions dangereuses par famille de produits d'après [18] (suite)

Famille de produits	Réactions dangereuses répertoriées [18]
Nitriles	Instabilité des nitriles (polymérisations, décompositions thermiques...) (2 azobis-2-méthylbutyronitrile)
	Action des oxydants
	Polymérisation des nitriles insaturés (acrylonitrile)
Oxygène et ozone	Action des réducteurs
Phénols	Réactions de nitration (mélanges nitrants, acide nitrique)
	Action d'hypochlorite
	Réactions d'oxydations (oxydation de phénol au peroxyde)
Phosphore et dérivés	Réactions avec des oxydants puissants (peroxydes, nitrates, fluor, acide nitrique, perchlorates...)
	Instabilité de la phosphine
	Réaction des métaux et de leurs oxydes avec le trichlorure de phosphore, de phosphoryle ou avec le pentachlorure de phosphore
	Réaction de l'eau avec les halogénures de phosphore
	Réaction des oxydants avec le trichlorure de phosphore ou avec le pentachlorure de phosphore
	Réaction de l'hydroxylamine avec le trichlorure de phosphore ou avec le pentachlorure de phosphore
	Oxydation et hydrolyse du pentasulfure de phosphore
	Réactivité du pentoxyde de phosphore
	Réaction de l'acide phosphorique avec les métaux
Silicium et dérivés	Réaction avec l'eau, les carbonates alcalins et le fluor
	Instabilité du silane
Soufre et dérivés	Réactions d'oxydation
	Réactions avec les métaux
	Hydrolyse des dérivés halogénés du soufre (chlorure de thionyle, dichlorure de soufre, acide chlorosulfonique)
	Réactions des dérivés halogénés du soufre avec les oxydants
	Réactions du chlorure de sulfuryle avec les bases et le phosphore
	Oxydations des sulfures (sulfure d'hydrogène, de sodium, disulfure de carbone...)
	Exothermicité de l'interaction du trioxyde de soufre ou de l'acide sulfurique avec l'eau
	Instabilité de l'hydrosulfite de sodium, du sulfamate d'ammonium et des peroxydisulfates
Réaction des thiosulfates avec les oxydants	
Titane et dérivés	Réaction avec les oxydants, l'azote, le chlore, le carbone, les carbonates et nitrates alcalins
	Oxydation du carbure de titane

Tableau 2e : Réactions dangereuses par famille de produits d'après [18] (suite et fin)

Enfin, on notera que, comme cela a été mentionné au chapitre 1 précédent, l'occurrence d'une réaction chimique incontrôlée est parfois imputable à l'introduction d'impuretés au sein d'un milieu réactionnel.

J.L. GUSTIN [15] a recensé quelques exemples de substances qui, à l'état de traces, ont été identifiées comme étant susceptibles de donner matière à des réactions incontrôlées. Ces substances sont reprises dans le tableau 3 suivant.

Substances ayant été identifiées comme des éléments initiateurs de réactions incontrôlées à l'état de traces [15]	Exemple d'évènement redouté
Absence d'inhibiteurs (hydroquinone....)	Diminution de la stabilité thermique de l'acétate de vinyle et, en général, de la plupart des monomères
Ammoniac	Réaction de décomposition explosive de l'oxyde d'éthylène
Catalyseurs d'hydrogénation (Métaux nobles ou Nickel de Raney)	Formation de composés instables (phenyl hydroxylamine, dérivés azo ou azoxy) en présence de composés nitrés)
Carbonate de sodium, Sulfate de sodium Soude Nitrate de sodium et autres nitrates métalliques Ions métalliques Acide sulfurique Charbon actif et graphite	Diminution de la stabilité thermique des composés nitrés (contamination d'un mélange de dichloronitrobenzène et de difluoronitrobenzène par de l'acide acétique)
Eau	Diminution de la stabilité thermique de l'oxyde d'éthylène Réaction exothermique avec de nombreuses substances (isocyanates, chlorure de thionyle, métaux...) (Emballement de réaction au sein d'un réservoir de MIC pollué par du chloroforme, de l'eau et des ions ferreux) (réaction de l'eau avec le chlorure de thionyle)
Glycols, polyéthylène glycols	Diminution de la stabilité thermique de l'oxyde d'éthylène
Hydrogène sulfuré et mercaptans	Formation de sulfures de fer pyrophoriques au contact de l'acier rouillé (action des ions ferriques) en milieu anaérobie
Ions ferreux/ferriques	Diminution de la stabilité thermique de l'acétate de vinyle et, en général, de la plupart des monomères Catalyse de la réaction de l'oxyde d'éthylène avec l'eau pour former des polyéthylènes glycols dont l'oxydation est très exothermique et peut conduire à la décomposition explosive de l'oxyde d'éthylène
Oxygène	Diminution de la stabilité thermique de l'acétate de vinyle par formation de peroxydes
Peroxydes	Initiateurs de polymérisation
Soude, composés alcalins, amines	Diminution de la stabilité thermique de l'oxyde d'éthylène Catalyse de réactions de polymérisation (polymérisation d'acroléine initiée par une entrée d'eau sodée)
Trichlorure d'aluminium	Diminution de la stabilité thermique des composés nitrés aromatiques
Trichlorure d'azote	Phénomènes de concentration à éviter dans l'industrie du chlore

Tableau 3: Exemple d'évènements accidentels imputables à la présence d'impuretés sous forme de traces d'après [15]

On notera que les exemples d'évènements cités dans la deuxième colonne du tableau 3 ci-dessus sont, pour la plupart, représentatifs des décompositions thermiques de produits instables et des polymérisation incontrôlées de monomères dont l'occurrence est imputable à la présence d'impuretés [15].

3. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE RELATIVE AUX CONDITIONS ET PARAMÈTRES À L'ORIGINE DES EMBALLEMENTS DE RÉACTION DANS L'INDUSTRIE CHIMIQUE

La recherche bibliographique ([1]-[15]) qui a été menée a permis de recenser près de 250 accidents relatifs à des emballements thermiques de réactions dans l'industrie chimique sur une période allant de 1976 à 1999.

À l'analyse des résultats obtenus, il est possible de classer les causes génériques des accidents recensés en deux grandes catégories :

- les causes liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé (25 % des causes identifiées),
- les causes liées à une conception ou à un fonctionnement inadapté des installations (75 % des causes identifiées).

Le détail de ces deux catégories est analysé dans les paragraphes 3.1 et 3.2 suivants.

Pour chacune des causes mises en lumière sur la base de la revue bibliographique qui a été menée, des exemples d'accidents sont donnés à titre d'illustration. Ces exemples sont tirés de la base de données ARIA du BARPI que le lecteur trouvera en annexe A.

3.1 Causes liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé

Le détail des causes liées à un manque d'informations disponibles relativement à la chimie et des paramètres de sécurité du procédé est reporté dans le Tableau 4 suivant.

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
<p>Manque de connaissance du procédé</p> <ul style="list-style-type: none"> - Manque d'informations sur la stabilité thermique des milieux réactionnels - Manque d'informations relatives aux chaleurs de réactions - Manque d'informations sur la nature, les conditions de formation et la stabilité thermique des sous-produits de réaction - Phénomènes de prise en masse non prévus - Phénomène de changement de phase (décantation..) non prévu - Réactions d'oxydation non prévues 	13,5 %	<p>Mélange de produits sans tests de réactivité</p> <p>Absence de dossier de sécurité</p> <p>Décomposition thermique d'une croûte saline formée au sein d'eaux mères</p>
<p>Manque de contrôle de la formulation des matières premières (dérive des spécifications, présence d'impuretés, étiquetage non adapté)</p>	6,5 %	<p>Matières premières non contrôlées</p> <p>Autodécomposition de diméthoate dont la qualité n'a pas été maîtrisée</p> <p>Emballement suite à l'introduction du contenu d'un fût mal étiqueté dans un réacteur</p>
<p>Mauvaise connaissance du domaine de sécurité et des phases stables du procédé</p> <ul style="list-style-type: none"> - Temps de séjour à haute température trop important (Réactions laissées sans surveillance) - Mise en œuvre de réactifs ou de catalyseurs trop concentrés - Mauvaise connaissance de l'influence du pH sur le procédé - Température de consigne trop basse (non démarrage de la réaction et accumulation de réactifs) - Modification du mode opératoire sans étude de sécurité préalable 	3,5 %	<p>En fin de poste, une unité est arrêtée alors que les opérations prévues n'ont pas été menées à terme. Un réacteur est laissé sans surveillance pendant 7h37 : le disque de rupture se rompt.</p> <p>Une veille de fête, un réacteur est chargé puis laissé sans surveillance pendant 12h : le disque de rupture se rompt.</p> <p>Introduction gravitaire trop rapide de réactif en phase d'amorçage.</p>
<p>Mélange de produits incompatibles</p>	1,5 %	<p>Mélange de déchets industriels incompatibles</p> <p>Ajout d'un produit inconnu dans un milieu réactionnel</p>

Tableau 4 : Causes liées à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé

3.2 Causes liées à une conception ou à un dysfonctionnement des installations

Les causes liées à une conception ou à un dysfonctionnement des installations peuvent être classées en cinq sous-catégories, tel que présenté par le Tableau 5 ci-dessous.

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés
Mauvaise maîtrise de la température	16,5 %
Problème d'agitation	12 %
Chargement incorrect des réactifs	20,5 %
Maintenance imparfaite	15 %
Erreur humaine individuelle	11 %

Tableau 5 : Causes liées à une conception ou à un fonctionnement inadaptes des installations

Ces cinq catégories sont respectivement détaillées dans les paragraphes 3.2.1 à 3.2.5. On notera par ailleurs que parmi les causes liées à une conception ou à un dysfonctionnement des installations, près de 60 % sont dues à des consignes inexistantes, inadaptes, voire non respectées, tandis que 40 % sont dues à un défaut matériel.

3.2.1 Causes liées à une mauvaise maîtrise de la température

Le Tableau 6 ci-dessous récapitule les causes recensées liées à une mauvaise maîtrise de la température au sein des procédés.

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
Défaillance du refroidissement <ul style="list-style-type: none"> - Refroidissement insuffisant - Panne de refroidissement - Panne de pompe à vide lors d'une distillation sous-vide¹ 	5 %	Défaut de refroidissement Panne de refroidissement Emballement de réactions de synthèse de résines formophénoliques suite à un refroidissement inadaptes
Chauffage inadaptes <ul style="list-style-type: none"> - Excès de vapeur lors de la mise en température du milieu réactionnel - Chauffage par rayonnement thermique (Incendie à proximité..) - Chauffage trop rapide - Chauffage à des températures supérieures à la température de décomposition du milieu - Décomposition thermique initiée par un traçage électrique 	5,5 %	Réacteur chauffé à 120 °C pour une distillation à 60°C Chauffage inadaptes de résidus de nitrotoluène
Défaillance du système de contrôle de la température <ul style="list-style-type: none"> - Contrôle de la température hors service - Sonde de mesure de la température mal placée - Thermocouple recouvert d'un dépôt isolant 	6 %	Surremplissage et mauvaise répartition du chauffage (contrôle de température uniquement en partie basse)

Tableau 6 : Causes liées à une mauvaise maîtrise de la température

¹ Lorsque le vide est cassé, la température du milieu réactionnel augmente

3.2.2 Causes liées à un problème d'agitation

Les causes recensées liées à un problème d'agitation sont reportées dans le Tableau 7 suivant :

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
<p>Absence d'agitation</p> <ul style="list-style-type: none"> - Non-démarrage de l'agitateur ou démarrage différé - Arrêt de l'agitation entraînant un chauffage localisé du milieu réactionnel au point d'injection des réactifs ou au sein des échangeurs de chaleur 	5 %	<p>Un opérateur oublie de remettre en service un agitateur après un contrôle et le fera ultérieurement.</p> <p>Arrêt par erreur d'un agitateur.</p> <p>Un opérateur effectue une coulée de chlorure de thionyle dans un réacteur contenant de la diéthanolamine sans que l'agitation soit en fonctionnement. L'emballement a lieu lors du démarrage manuel de l'agitateur après un dépannage électrique dans l'atelier.</p>
<p>Défaillance de l'agitation</p> <ul style="list-style-type: none"> - Panne mécanique de l'agitateur - Défaut d'alimentation électrique de l'agitateur - Panne de la pompe de circulation d'une boucle réactionnelle - Rupture de l'agitateur 	3,5 %	<p>Panne de courant provoquant l'arrêt de l'agitation</p> <p>Panne mécanique de l'agitateur</p> <p>Rupture d'un agitateur dans un autoclave de polymérisation</p> <p>Arrêt de l'agitation suite à un dysfonctionnement de contacteur électrique</p>
<p>Conception inadéquate de l'agitateur</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mauvaise homogénéisation - Création de zones mortes - Phénomènes de cisaillement 	3,5 %	<p>Mauvaise agitation</p> <p>Produit sujet au cisaillement</p> <p>Un emballement de réaction se serait produit dans les zones mortes créées par l'agitateur</p> <p>Emballement dû à une mauvaise dispersion vers la pale du mélangeur de noir de carbone dans une résine et au cisaillement de la résine épaissie</p>

Tableau 7 : Causes liées à un problème d'agitation

3.2.3 Causes liées à un chargement incorrect des réactifs

Les causes recensées liées à un chargement incorrect de réactifs sont reportées dans le Tableau 8 suivant :

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
Quantités chargées inadaptées <ul style="list-style-type: none"> - Réacteur en surcharge - Réacteur en sous-charge - Erreur de pesage des réactifs - Contrôle du chargement inadapté 	8 %	Surcharge d'initiateur de polymérisation dans un prépolymérisateur Surcharge de réacteur de fabrication de résines phénoliques et introduction trop rapide de soude
Débit d'alimentation des réactifs inadapté <ul style="list-style-type: none"> - Débit d'alimentation des réactifs trop important - Débit d'ajout des réactifs trop faible 	5,5 %	Introduction gravitaire trop rapide Introduction trop rapide de phosgène due à un défaut de l'appareil de mesure
Contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible <ul style="list-style-type: none"> - Présence d'eau - Présence d'ions ferreux/ferriques - Retour de produits incompatibles depuis un équipement sous pression - Présence d'un catalyseur de réaction - ... 	5 %	Une explosion due à une polymérisation initiée par une entrée d'eau sodée affecte un réservoir d'acroléine Emballement de réaction au sein d'un réservoir de MIC pollué par du chloroforme, de l'eau et des ions ferreux. Explosion initiée par la présence d'une impureté dans un réacteur contenant du paranitrochlorobenzène Explosion initiée par la présence d'une impureté dans un mélange DNCB/DFNB Réaction entre un catalyseur et du benzène au sein d'un condenseur
Mauvais ordre d'introduction des réactifs	2 %	Il s'agit d'une cause fréquente dans le cas des accidents survenus lors de la synthèse de résines formo-phénoliques au cours de laquelle il est important de respecter l'ordre d'introduction des réactifs (et notamment du catalyseur (soude))

Tableau 8 : Causes liées à un chargement incorrect des réactifs

3.2.4 Causes liées à une maintenance imparfaite

Les causes recensées liées à une maintenance imparfaite sont reportées dans le Tableau 9 suivant :

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
Maintenance insuffisante <ul style="list-style-type: none"> - Fuite sur un équipement - Colmatage de canalisations ou d'équipement (filtres..) - Panne de l'alimentation pneumatique des circuits de commande 	6,5 %	Fuite d'eau sur le faisceau de tubes d'un condenseur Formation d'un point chaud consécutivement à un colmatage au sein d'un broyeur
Opérations de nettoyage mal maîtrisées <ul style="list-style-type: none"> - Mélange d'un batch avec les résidus d'une fabrication précédente - Utilisation de produits de nettoyage incompatibles avec les résidus de fabrication - Présence d'eau dans les lignes de transfert 	5,5 %	Agent de nettoyage à base de peroxydes introduit dans des fûts de résine Polymérisation explosive consécutive au remplissage d'une cuve mal nettoyée avec du butadiène
Manque d'informations sur l'état d'une installation <ul style="list-style-type: none"> - Vanne de reflux des condensats fermée - Cuve ou équipement non vidé non surveillé 	1,5 %	Polymérisation intempestive consécutive à un séjour à haute température pendant des opérations de réparation
Maintenance non réglementée <ul style="list-style-type: none"> - Réparation menée en cours de fabrication - Modifications d'équipements non autorisée 	1,5 %	Emballement de réaction tandis que des réparations étaient en cours

Tableau 9 : Causes liées à une maintenance imparfaite

3.2.5 Causes liées à une erreur humaine individuelle

Les erreurs humaines ayant conduit à une perte de contrôle de réaction sont affichées dans le Tableau 10 suivant :

Causes principales	Pourcentage d'accidents recensés	Typologie d'accident (cf. annexe A)
Instructions écrites non suivies <ul style="list-style-type: none"> - Réaction arrêtée avant la fin - Produits de réaction filtrés à une mauvaise étape du procédé - 	4 %	En fin de poste, une unité est arrêtée alors que les opérations prévues n'ont pas été menées à terme. Un réacteur est laissé sans surveillance pendant une durée de 7h37 au bout de laquelle le disque de rupture se rompt.
Erreur dans l'interprétation des informations <ul style="list-style-type: none"> - Erreur de lecture d'affichage (température, position de vanne) - Communication insuffisante² - Confusion sur une position de vanne 	3,5 %	Remise en marche d'une pompe d'alimentation de réacteur après arrêt sur asservissement Erreur opératoire collective entre deux postes Un opérateur qui a 6 mois d'ancienneté se trompe sur une position de vanne. Un emballement de réaction se produit dans un réacteur de fabrication de bakélite
Erreur de manipulation de l'opérateur <ul style="list-style-type: none"> - Confusion entre les réactifs introduits - Mise en service par erreur du chauffage - Erreur de manipulation d'un jeu de vannes - Introduction d'un réactif destiné au batch suivant³ 	2,5 %	Introduction de trichloréthylène en lieu et place de méthanol (réaction avec de la potasse) Chauffage d'un réacteur de polymérisation en service par erreur Manipulation erronée Erreur de réglage d'un débit d'alimentation et d'un jeu de vannes Ouverture par erreur d'une vanne manuelle
Initiative malheureuse d'un opérateur (chauffage destiné à fluidifier un produit, nettoyage)	1 %	chauffe un mélange réactionnel contenant un dérivé de l'hydrate de l'hydrazine (qui se décompose dès 50°C) à la vapeur. Après 70 min de latence, le couvercle du bac est projeté sous l'effet de la surpression due à la décomposition du milieu.

Tableau 10 : Causes liées à une erreur humaine individuelle

² Parmi les causes liées à une communication insuffisante, on trouve, par exemple, une transmission partielle d'informations lors d'un changement de poste

³ Il s'agit ici d'une erreur possible au cours des campagnes de fabrication par batch, si les réactifs destinés aux fabrications successives sont préparés à l'avance et disposés à proximité des installations de production

3.3 Remarques sur les causes génériques des accidents recensés

La revue bibliographique développée aux paragraphes 3.1 et 3.2 ci-dessus montre qu'un nombre limité de situations de procédés ou de dérives dangereuses sont en causes relativement aux accidents recensés.

Une analyse systématique a été développée par J-L GUSTIN [16] concernant les causes génériques des emballements thermiques.

Cette analyse permet de classer les emballements thermiques de réaction en deux grandes catégories :

- les emballements thermiques homogènes,
- les emballements thermiques hétérogènes.

3.3.1 Les emballements thermiques homogènes

Parmi les accidents recensés aux chapitres 3.1 et 3.2, on trouve dans cette catégorie les emballements initiés par des conditions aux limites inappropriées pour le système réactionnel. Les dérives rencontrées sont :

- la perte de la capacité de refroidissement par diminution de la surface d'échanges thermiques ou du coefficient d'échange (cf. Tableau 6), la perte de l'agitation (cf. Tableau 7), une température excessive du fluide de refroidissement ou la perte de ce dernier (cf. Tableau 6),
- une température excessive du fluide de chauffage, par rapport à la stabilité thermique du milieu réactionnel. On notera que cette dérive est souvent due à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé (cf. Tableau 4).

Par ailleurs, dans le cas d'une réaction effectuée sous reflux, une baisse du débit du reflux provenant du condenseur est de nature à déséquilibrer le bilan thermique du procédé [17]. En outre, la perte de solvant qui résulterait d'un dysfonctionnement du condenseur entraînerait la concentration des réactifs et des éventuels produits instables.

- un apport externe de chaleur, dû à un incendie ou à un flux de chaleur externe excessif (cf. Tableau 6).

L'initiation par introduction intervient en cas d'introduction, par erreur, d'un catalyseur, d'un réactif mal dosé, ou par mélange de réactifs incompatibles, ou encore par non-respect de l'ordre d'introduction des réactifs (cf. Tableau 8).

On notera également que la présence d'impuretés au sein des milieux réactionnels est également une des causes relativement courantes d'initiation d'emballement (dérive des spécifications des matières premières, présence d'ions ferreux du fait de phénomènes de corrosion, contamination par l'eau, ..).

L'emballement peut se produire lorsque des réactifs sont accumulés et qu'ils commencent à réagir par suite, par exemple d'une augmentation de leur concentration dans le milieu ou bien à une fluctuation de température.

Les causes d'accumulation mises en lumière par la synthèse bibliographique sont :

- une température du milieu réactionnel trop basse (cf. Tableau 4),
- une dérive sur l'introduction du catalyseur (cf. Tableau 4),
- une introduction trop rapide du réactif contrôlant (cf. Tableau 8).

On notera que dans certains cas, une accumulation de produit intermédiaire instable ou d'un réactif contrôlant peut être considérée comme une condition de procédé normale [16].

Un temps de séjour anormalement long au sein d'un milieu réactionnel peut entraîner un emballement si une réaction autocatalytique (cf. Accident de SEVESO (10/07/76)) ou bien une polymérisation radicalaire en chaîne peut être initiée (cf. Tableau 4 et Tableau 6).

Enfin, des cas de ségrégation d'une phase instable ou réactive (cf. Tableau 4), par refroidissement ou arrêt de l'agitation, peuvent donner matière à un emballement thermique dans cette phase.

3.3.2 Les emballements thermiques hétérogènes

Le comportement d'un système réactionnel peut être hétérogène par manque de conduction de la chaleur dans le milieu [16] (cf. Accident de SEVESO (10/07/76)). La cause de l'emballement thermique peut alors être un mauvais dimensionnement d'une enceinte de stockage ou bien une cristallisation imprévue sur les parois.

Par ailleurs, des réactions rapides se propageant peuvent être initiées par une source d'amorçage locale, un point chaud ou bien une source d'amorçage chimique produite par l'introduction d'un réactif incompatible [16] (cf. Tableau 8).

4. ADEQUATION DES RECOMMANDATIONS DEVELOPPEES DANS LE RAPPORT « RETOUR D'EXPERIENCES – CHIMIE FINE » DE MAI 1996

L'objet de ce chapitre est d'analyser dans quelles mesures les recommandations développées dans l'ouvrage de référence « Retour d'expériences-Chimie fine-recommandations-Mai 1996, Ministère de l'Environnement » (cf. annexe B), pour ce qui est des dispositions de prévention et de protection, permettent de traiter les différentes dérives mises en lumière dans le chapitre 3 précédent.

La confrontation entre les 42 recommandations qui figurent dans l'ouvrage susmentionné et les considérations développées dans le chapitre 3 précédent appelle les remarques suivantes :

Pour ce qui concerne la chimie et les paramètres de sécurité du procédé :

- 1) Il convient d'insister sur la nécessité de rassembler, dans le cadre du dossier de sécurité du procédé, toutes les informations sur la nature, les conditions de formation et la stabilité thermique des sous-produits éventuels de la réaction principale ou des réactions secondaires.

On notera ici que parmi les réactions secondaires susceptibles de se développer, il convient, le cas échéant, de s'intéresser aux réactions de polymérisation et d'oxydation potentielles.

- 2) Lors des études de sécurité, les cas de ségrégation d'une phase instable ou réactive (prise en masse, décantation,...) par refroidissement ou arrêt de l'agitation doivent être identifiés.
- 3) Il est à souligner que dans le cadre d'activités qui exigent une grande flexibilité dans les modes de fonctionnement des installations (synthèses en batch dans ateliers polyvalents), il est souhaitable de mettre en œuvre des procédures claires, connues du personnel, mises en pratique et régulièrement vérifiées, visant à éviter que des produits incompatibles entre eux ne soient accidentellement mis en contact. Cela suppose qu'une étude des incompatibilités entre produits susceptibles d'être mis en présence ait été réalisée au préalable.
- 4) Parmi les paramètres définissant le domaine de sécurité du procédé, il convient d'identifier l'influence du pH, comme celle de la température, de la pression, de la concentration, du temps de séjour, du potentiel d'oxydo-réduction, etc....

Pour ce qui concerne la conception et la réalisation des installations :

- 5) Il convient de s'assurer du bon dimensionnement de la capacité de refroidissement des milieux réactionnels en adoptant, dès la conception, une démarche visant à intégrer et gérer les éventuelles diminutions de surface d'échanges thermiques ou du coefficient d'échange (par exemple, du fait de l'encrassement des échangeurs,...).

- 6) Pour les procédés qui nécessitent une mise en température par chauffage, il convient de porter une attention particulière au déroulement de la phase de chauffage en établissant au besoin des barrières de sécurité afin de se prémunir vis-à-vis d'un chauffage excessif ou trop rapide.

En particulier, il est souhaitable que soit défini, pour les systèmes nécessitant un chauffage, un seuil de température haute à ne pas dépasser et qui soit compatible avec la température de début de décomposition du milieu réactionnel. Toute détection d'un tel seuil devra alors entraîner sans délais l'arrêt du chauffage, voire la mise en œuvre d'un refroidissement d'urgence ou, le cas échéant, d'un noyage du milieu réactionnel.

- 7) Il conviendra de s'assurer de la fiabilité et de la disponibilité des détecteurs de température et de pression équipant les installations, et qui constituent des équipements IPS.

Il s'agira, entre autres, de porter une attention particulière au risque de formation de dépôts sur les détecteurs.

- 8) De manière générale, il convient de s'assurer de la disponibilité et de la fiabilité du système de refroidissement.

- 9) Les installations au sein desquelles un risque d'emballement de réaction a été identifié doivent pouvoir être protégées rapidement vis-à-vis d'une agression thermique extérieure. Il convient donc, au sein d'un atelier, de ménager une distance de sécurité suffisante entre des équipements au sein desquels a été identifié un risque important d'incendie et les réacteurs au sein desquels sont mises en œuvre des réactions dangereuses, ou de placer les réacteurs sensibles dans une cellule protégée (mur coupe-feu,...).

- 10) Lorsque des canalisations doivent être équipées d'un traçage électrique, il convient de s'assurer de la compatibilité entre la stabilité thermique du produit véhiculé et la quantité de chaleur fournie par le dispositif de traçage. Par ailleurs, il est souhaitable de ne pas laisser stagner un produit à l'intérieur de conduites tracées.

- 11) Une attention particulière doit être portée à la vérification de la fiabilité et de la disponibilité des pompes à vide qui sont utilisées lors des distillations de solvants.

- 12) Les recommandations 22 et 23 du document fourni en annexe B traitent des problèmes d'agitation auxquels sont liées de nombreuses causes d'emballement de réaction (cf. Tableau 7). Quant aux moyens de s'assurer de l'agitation effective des milieux réactionnels, il convient ici d'évoquer la vérification de la fiabilité et de la disponibilité des pompes de circulation des boucles réactionnelles mises en œuvre dans le cadre de certains procédés. Dans ce cas, il est recommandé de contrôler le débit effectif de circulation.

- 13) Les ions ferriques et ferreux jouant un rôle de catalyseur d'un certain nombre de réactions, il est souhaitable de limiter au maximum leur formation au sein des installations, notamment en utilisant des matériaux de construction des équipements adaptés à la corrosivité des milieux rencontrés.
- 14) Dans le cas où il existerait un risque de retour de produits incompatibles dans une enceinte, il est souhaitable d'équiper les circuits qui sont raccordés à cette dernière de dispositifs anti-retour judicieusement positionnés.
- 15) Il est souhaitable que les équipements importants pour la sécurité identifiés soient mis en sécurité positive (position de sécurité en cas de manque d'alimentation électrique ou pneumatique).

Pour ce qui concerne l'exploitation des installations :

- 16) Pour ce qui concerne le risque de fuite sur un équipement, il est souhaitable que des tests d'étanchéité soient effectués périodiquement, notamment au démarrage d'une installation ou après des travaux de maintenance.

Par ailleurs, pour ce qui concerne les procédés où des phases solides sont susceptibles d'apparaître, il est recommandé de s'assurer du non-colmatage des lignes et des équipements (filtres,...) au moyen, par exemple, d'un contrôle de perte de charge.
- 17) Il convient d'établir des consignes écrites, connues du personnel et respectées, visant à s'assurer que les travaux de maintenance ou de réparation sont effectués dans des conditions qui garantissent la sécurité des procédés et des installations au sein desquelles ils sont mis en œuvre (permis de feu,..).
- 18) Toute modification d'équipement, aussi minime qu'elle puisse paraître, doit faire l'objet d'une mise à jour des études de sécurité relative à l'installation et au procédé concerné.

Pour ce qui concerne le facteur humain :

- 19) Il convient d'insister sur le respect scrupuleux des modes opératoires et des consignes qui contiennent les informations essentielles relatives à la sécurité des procédés.

- 20) Un effort doit être porté sur la présentation générale des informations destinées à la conduite des procédés. C'est ainsi qu'il convient notamment :
- de standardiser les types d'afficheurs de température, de pression, de position de vannes...,
 - que la taille des caractères des affichages les rende visibles à une distance permettant d'effectuer des manœuvres qui ont une incidence directe sur ces paramètres,
 - d'optimiser l'emplacement des afficheurs de façon à ce qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur l'information fournie,
 - d'adopter un affichage continu permettant de suivre l'évolution des paramètres.
- 21) Il est important de faciliter un dialogue entre encadrement et opérateurs qui permette à ces derniers d'apporter des informations sur les difficultés qu'ils rencontrent lors de la conduite d'un procédé.
- 22) Il convient que chaque produit utilisé soit conditionné dans un emballage muni d'une inscription appropriée permettant une identification claire et sans ambiguïté. Cet étiquetage doit être reproduit en cas de fractionnement des emballages.
- Bien évidemment, les préparations qui contiennent des substances répertoriées dans la liste des substances dangereuses visée en annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances, doivent satisfaire aux prescriptions en matière d'étiquetage et d'emballage fixées par l'arrêté susmentionné.
- Cette recommandation est bien entendu complémentaire de celle développée dans l'ouvrage reporté en annexe B quant au contrôle des matières premières qui doit faire l'objet de procédures clairement écrites, connues du personnel et appliquées.
- 23) Il convient que les opérateurs qui ont en charge l'exploitation d'un procédé puissent connaître, facilement et à tout moment, quel est l'état d'avancement de la campagne en cours et quelle est la configuration des régulateurs et des automates associés à l'installation considérée.
- 24) Enfin, il convient d'insister sur la nécessité d'une bonne connaissance par les opérateurs du domaine de sécurité ainsi que des phases stables des procédés. Il s'agit, comme cela est évoqué par le document reporté en annexe B, de faire en sorte que chaque opérateur en charge d'un procédé puisse identifier les phases où le procédé peut être mis en attente en toute sécurité. Pour ces phases, il convient de préciser les conditions de maintien des installations en sécurité ainsi que la durée maximale d'attente acceptable ((cf. Accident de SEVESO (10/07/76)).

5. CONCLUSION

L'INERIS s'est attachée à réaliser une étude de la bibliographie française et étrangère relative à l'occurrence de réactions chimiques incontrôlées dans l'industrie.

Les accidents qui ont été recensés sont pour la plupart imputables, soit à une mauvaise connaissance de la chimie et des paramètres de sécurité du procédé, soit à une conception inadaptée des installations ou à une défaillance de ces dernières, soit encore à des erreurs humaines :

1) Parmi les réactions chimiques incriminées lors des accidents répertoriés, on relève en particulier:

- les polymérisations. Celles-ci concernent notamment les hydrocarbures insaturés (éthylène, propylène, styrène, butadiène...), les oxydes d'éthylène et de propylène, les composés halogénés éthyléniques (chlorure de vinyle,..., les composés aminés éthyléniques, les aldéhydes, cétones et acétals (acroléine, formaldéhyde utilisé pour la fabrication des résines phénoliques...), les nitriles insaturés (acrylonitrile...),...
- les nitrations (utilisation d'acide nitrique ou de nitrates, fabrication ou mise en oeuvre de dérivés nitrés aromatiques...),
- les sulfonations,
- les hydrolyses, en milieu acide, basique ou neutre. Celles-ci incluent notamment les réactions intempestives de l'eau avec des produits hydro-réactifs (ex : les isocyanates, le chlorure de thionyle, les métaux et dérivés...),
- les halogénations. Elles concernent notamment les chlorations (au chlore, au chlorure de thionyle, au chlorure de sulfuryle...), les bromations et les fluorurations,
- les formations de sels (nitrates, chlorates....)

ainsi que les alkylations, les aminations, les diazotations, les réactions d'oxydations (notamment du fait de peroxydes), les estérifications, les phosgénations.

On notera par ailleurs que, parmi les autres réactions identifiées, figurent des synthèses qui mettent en oeuvre des produits inorganiques (métaux et dérivés, phosphore, ...).

2) Pour ce qui concerne les défauts de connaissance de la chimie du procédé, les carences relevées concernent notamment les informations sur la stabilité thermique des milieux réactionnels, les chaleurs de réactions, la nature, les conditions de formation et la stabilité thermique des sous-produits de réaction, les phénomènes de prise en masse ou de changement de phase (décantation..), les réactions d'oxydation ou de polymérisation potentielles.

Pour ce qui est des paramètres de sécurité, elles concernent la connaissance du domaine de sécurité et des phases stables du procédé, de l'influence du temps de séjour des milieux réactionnel en fonction de la température et des conditions de mise en oeuvre, de l'influence de la concentration des réactifs ou des catalyseurs, de l'influence du pH et de la température sur le procédé.

Ces carences sont parfois aggravées par un manque de contrôle de la formulation des matières premières utilisées dans les procédés.

- 3) Quant au défaut de conception des installations ou à la défaillance de ces dernières, on relève notamment la mauvaise maîtrise de la température (défaillance du système de refroidissement, chauffage inadapté, défaillance du système de contrôle de la température), les problèmes d'agitation (absence ou défaillance de la fonction d'agitation, mauvaise conception de l'agitateur), le chargement incorrect des réactifs (quantités chargées ou débits d'alimentation des réacteurs inadaptés, contamination du milieu réactionnel par une substance incompatible, ordre d'introduction des réactifs non respecté) et une maintenance imparfaite (maintenance inexistante, insuffisante ou effectuée de manière non réglementée, opérations de nettoyage mal maîtrisées, manque d'information sur l'état des installations).

- 4) Enfin, les dérives répertoriées liées au facteur humain sont imputables respectivement à un non-respect des instructions écrites, des mauvaises interprétations des informations fournies par les synoptiques ou les cahiers de consignes, des erreurs de manipulation ou bien des initiatives malheureuses d'opérateurs.

Le constat des différentes dérives répertoriées sur la base de la revue bibliographique menée a permis de compléter les recommandations développées dans l'ouvrage de référence « Retour d'expériences-Chimie fine-recommandations-Mai 1996, Ministère de l'Environnement » pour ce qui est des dispositions de prévention et de protection.

INDEX - GLOSSAIRE

BARPI	:	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles
DFNB	:	DiFluoroNitroBenzène
DMF	:	DiMéthylFormamide
DMSO	:	DiMéthylSulfoxyde
DNCB	:	DiNitroChloroBenzène
DRA	:	Direction des Risques Accidentels de l'INERIS
IPS	:	Importants Pour la Sécurité (équipements ou paramètres)
MATE	:	Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
MIC	:	MethylIsoCyanate (Isocyanate de méthyle)
SEI	:	Service de l'Environnement Industriel du MATE
TDI	:	Toluène-2,4-DiIsocyanate (ou Toluène-2,6-DiIsocyanate)
UIC	:	Union des Industries Chimiques

REFERENCES

- [1] " Chemical Runaways : Incidents and their causes "
Nigel MADDISON, Richard L. ROGERS
Chemical Technology Europe, Nov.-Dec. 1994
- [2] " Some Lessons from Thermal Runaway Incidents "
Philip NOLAN, John BARTON
Journal of Hazardous Materials, 14 (1987), 233-239
- [3] " Emballément thermique de réactions et cas assimilés "
Etude réalisée par le BARPI à partir de la base de données ARIA. Etat des données au 17/12/99
- [4] " Usine ISOCHEM de Genevilliers (92) – Explosion du 1^{er} septembre 1993 - Analyse de l'évènement et d'autres accidents comparables survenus dans la chimie fine "
BARPI/SEI/ED/54 – Février 1994
- [5] AIChE Loss Prevention Bulletin 025
- [6] AIChE Loss Prevention Bulletin 111
- [7] AIChE Loss Prevention Bulletin 020
- [8] AIChE Loss Prevention Bulletin 109
- [9] " Dinitrotoluène Pipeline Explosion "
BALEMAN T-L, SMALL F-H, SNYDER G-E
AIChE CEP Loss Prevention, vol. 8, 117-122, 1974
- [10] " Chemical Process Hazard Identification "
Birgitte RASMUSSEN - RISØ
Reliability Engineering and System Safety, 24 (1989), 11-20
- [11] " Use of Semenov Model for the analysis of Runaway reactions induced in pipelines by electrical tracing "
SCHISLA, LODAL, PAULONIS
AIChE Journal
Loss Prevention Symposium (1996), 30 th, 13/d, 1-13
- [12] " Toxic gas release leads to #18 000 fine for PVC producer "
ENDS Rep. (1998) (280), 52
- [13] " Major leak and fire on methanation reactor "
Loss Prevention Bulletin (1988) (140), 19-20
MELLIN B-E
- [14] " Assessment of thermal safety during distillation of DMSO "

FIERZ – Ich Symposium (1994) 134, 563 –574

- [15] " Influence of trace impurities on chemical reaction hazards "
J.L.GUSTIN
- [16] " Etat de l'art sur les technologies spécifiques de la sécurité des procédés dans l'industrie chimique "
J.L.GUSTIN
Les entretiens de la technologie – 15,16 mars 1994 – Paris – France
- [17] " Runaway reaction hazard assessment based on the recognition of dangerous process situations or process deviations. Choice of prevention and mitigation measures "
J.L. GUSTIN
- [18] Guide d'analyse du risque chimique – 1997
Bernard MARTEL – Dunod
- [19] Booth, A.D. et al. « Design of emergency venting system for phenolic resin reactors – Part 1, « Transf IchemE, vol. 58 (1980) 75-79
- [20] Booth, A.D. et al. « Design of emergency venting system for phenolic resin reactors – Part 2, « Transf IchemE, vol. 58 (1980) 80-90
- [21] GUSTIN, J.L. et al. « The phenol + formaldéhyde runaway reaction. Vent sizing for reactor protection » J.Loss Prev. Process Ind., vol6, n°2 (1993) 103-113
- [22] Jones, T.T. « Some preliminary investigations of the phenol-formaldéhyde reaction » J. Soc. Chem. Ind., vol 65, (1946) 264-275
- [23] Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology
Phenolic resins, (1996) 603-644
- [24] Knop, A. and L.A. Pilato, Phenolic Resins Chemistry, Applications, and Performance, Springer-Verlag, Berlin
- [25] Kumpisky, E. « A study on resol type phenol-formaldehyde runaway reactions » Ind. Eng. Chem. Res., vol 33 (1994) 285-291
- [26] Kumpisky, E. « pH effects on phenol-formaldehyde runaway reactions » Ind. Eng. Chem. Res., vol 34 (1995) 3096-3101
- [27] Schaechtel, D and D. Moore.
« Using QRA in decision making : an example from phenol-formaldehyde resin manufacturing, »
Proceedings from the International Conference and Workshop on Risk Analysis in Process Safety, Oct. 21-24, 1997, Atlanta, GA, Sponsored by CPS, EPA, HSE, Eur.Fed.of Chem.Engg., 285-297

ANNEXE A : REVUE DES ACCIDENTS EFFECTUEE PAR LE BARPI

Ce document n'est pas disponible sous forme informatique. Il peut cependant être obtenu auprès du Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industrielles (BARPI).

Réalisée par le Service de l'environnement industriel du BARPI, à partir de la base de données ARIA, l'étude porte la référence n° **ed3489**.

Site Internet : <http://aria.environnement.gouv.fr>

**ANNEXE B : RETOUR D'EXPERIENCES – CHIMIE FINE –
RECOMMANDATIONS**
(Publication conjointe de l'UIC et du Ministère de l'Environnement – Mai 1996)

INTRODUCTION

Le secteur industriel de la chimie fine rassemble de nombreuses entreprises de profil et de taille diverses. Au delà de ces différences, ces entreprises mettent en œuvre des procédés ayant des points communs, utilisent des matériels présentant certaines similitudes et font face au quotidien à un ensemble de contraintes et de risques similaires.

L'analyse d'accidents significatifs survenus dans le secteur industriel de la chimie fine a permis d'une part de caractériser l'origine des défaillances constatées et d'autre part de dégager des recommandations pour une meilleure gestion de la sécurité des installations concernées.

Les enseignements tirés des accidents ont été commentés et validés par les industriels concernés, dans le cadre d'un groupe de travail rassemblant des représentants de l'ensemble de la profession (Union des Industries Chimiques, grands groupes ou PME/PMI), l'administration centrale du ministère de l'environnement et l'inspection clés installations classées, afin de valoriser au mieux ce "retour d'expérience".

Le présent recueil de recommandations, ciblées sur les unités de production de la chimie fine, a été élaboré par ce groupe de travail. Il représente le résultat d'un travail commun motivé par la volonté de progresser dans la prévention du risque.

Ce recueil est destiné à appeler l'attention des industriels et de l'inspection des installations classées sur des thèmes relatifs à la sécurité des installations concernées. Les recommandations qu'il présente ne prétendent pas à l'exhaustivité ni à une structuration précise. Elles s'articulent autour de quatre chapitres.

- ↳ **L'étude du procédé** : Les recommandations portent sur le domaine de sécurité du procédé y compris les phases où il peut être mis en attente ainsi que sur l'ensemble des informations à transmettre par le donneur d'ordre si tel est le cas.
- ↳ **La conception et la réalisation des installations** : Les recommandations portent sur l'intégration dans la conception des installations des différents paramètres importants pour la sécurité et sur la mise en place des parades nécessaires à la prévention du risque.
- ↳ **L'exploitation des installations** : Les recommandations portent sur la nécessité de la mise en place d'une organisation rigoureuse et formalisée.
- ↳ **Le facteur humain** : Les recommandations portent sur l'attention particulière à accorder à la qualité des consignes et des modes opératoires ainsi qu'à la formation et à l'expérience des opérateurs. éléments sur lesquels repose en grande partie la sécurité des installations fonctionnant en discontinu

Ces recommandations sont naturellement à adapter au risque, de chaque installation. Elles doivent être considérées comme un outil complémentaire à utiliser dans la formation et la mise en pratique de travaux plus généraux relatifs à l'analyse et à la prévention des risques d'origine chimique.

RETOUR D'EXPERIENCE CHIMIE FINE

RECOMMANDATIONS

Les recommandations reprises ci-dessous ont été élaborées à partir de l'analyse d'accidents survenus dans la chimie fine. Trois remarques s'imposent à leur propos :

- elles sont d'importance inégale pour ce qui concerne la prévention des accidents.
- elles ne peuvent être considérées comme "de portée générale", compte tenu de la diversité des situations rencontrées dans la chimie fine.
- elles ne prétendent pas à l'exhaustivité.

Ces recommandations concernent la prévention des dangers et des inconvénients mentionnés à l'article 1^{er} de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976

Procédé

1. Dossier de sécurité

Pour les procédés mis en œuvre, il est recommandé de rassembler tous les éléments relatifs à la sécurité et, si nécessaire, de les compléter par des expérimentations appropriées sur la stabilité des matières premières, des milieux réactionnels et des produits finis.

2. Réactions dangereuses

Il est recommandé d'accorder une attention particulière aux procédés susceptibles d'utiliser ou de produire des substances instables explosives ou explosibles, de mettre en œuvre des réactions à cinétique rapide et fortement exothermiques, de conduire à la production de quantités importantes de produits gazeux ou de vapeurs, ainsi que de tenir compte de l'effet retard de certaines réactions.

3. Domaine de sécurité du procédé

Il est recommandé de déterminer le domaine de sécurité du procédé (débit, pression, température, concentration, etc) défini comme étant le domaine en dehors duquel apparaissent des effets susceptibles de porter des atteintes graves à la sécurité des personnes, de l'environnement et des biens.

Le domaine de sécurité du procédé qui est spécifique à une installation donnée, devra ensuite être situé par rapport au domaine de fonctionnement opérationnel qui résulte d'un choix de l'exploitant et d'un optimum technico-économique.

A partir de ces déterminations, il sera établi une liste des paramètres importants pour la sécurité (IPS) dont la maîtrise permet de maintenir le procédé dans son domaine de sécurité.

4. Phases de mise en attente d'un procédé

Il est recommandé d'identifier les phases où le procédé peut être mis en attente en toute sécurité. Pour ces phases, il est recommandé de préciser les conditions de maintien de l'unité en sécurité et la durée maximale d'attente acceptable.

5. Approbation en matière de sécurité d'un procédé

Pour chaque procédé mis en œuvre, il est recommandé de formaliser une procédure interne d'approbation du procédé en matière de sécurité.

Pour une installation de production polyvalente, la compatibilité de tout nouveau procédé avec l'installation est à vérifier.

6. Modification du procédé ou de l'installation

Il est recommandé d'analyser les conséquences sur la sécurité de toute modification, même minime, du procédé ou de l'installation.

7. Echange et validation d'informations entre un façonnier et un donneur d'ordre

Dans la fabrication de produits à façon à partir d'un procédé développé, il est recommandé au façonnier de demander au donneur d'ordre l'ensemble des informations permettant de définir le domaine de sécurité du procédé et le domaine de fonctionnement opérationnel propres à ses installations.

Il est également recommandé pour le façonnier, si besoin, de tester le procédé au laboratoire pour confirmer les conditions opératoires et de se faire assister éventuellement par le donneur d'ordre pour le premier lancement.

Conception et réalisation des installations

8. Equipements importants pour la sécurité (IPS)

La conception et le dimensionnement d'une installation conduisent à l'établissement de la liste des équipements importants pour la sécurité dont le bon fonctionnement est nécessaire à la sécurité du procédé.

9. Emballage de réactions

Les choix techniques effectués intégreront les possibilités d'emballage et permettront d'achever ou de stopper la réaction en sécurité. (injection de glace, noyage de la réaction, inhibiteur, vide-vite, etc)

10. Calcul des disques de rupture et des soupapes de sécurité

La conception et le dimensionnement des ensembles de disques de rupture et des soupapes de sécurité associés prendront en compte la dynamique de montée en pression.

11. Protection des disques et des soupapes

Il est recommandé de prendre en compte les risques d'entraînement vésiculaire ou de condensation dans les liaisons équipées d'organes clé sécurité. (disque ou soupape)

12. Emploi du verre

Pour les procédés susceptibles de générer des gaz ou des vapeurs et donc d'engendrer une montée en pression, il est recommandé de limiter l'emploi des équipements en verre par l'emploi de matériaux de substitution (acier émaillé, etc)

Lorsque l'usage d'équipement en verre reste nécessaire, il est recommandé de se prémunir des chocs, des vibrations et des surpressions (verre enrobé, protection locale, etc)

13. Fuites de produits inflammables

Dans l'implantation des installations, il est recommandé d'éviter de positionner les brides et autres discontinuités pouvant présenter des fuites de liquides inflammables dans des zones surplombant des équipements pouvant constituer une source d'inflammation (point chaud, étincelle, etc.)

14. Matériels réutilisés ou recyclés

Le matériel récupéré fera l'objet de tests et vérifications appropriés avant sa réutilisation. (compatibilité avec les produits utilisés dans le procédé, dimensionnement, bon état, etc.)

15. Maîtrise des débits de réactifs

Lorsque, pour des raisons de sécurité, il est nécessaire de maîtriser strictement le débit d'introduction d'un réactif, il est recommandé de mettre en place sur les canalisations et les équipements d'alimentation des dispositifs conçus pour limiter le débit à une valeur maximale prédéterminée (pour les liquides diaphragmes, pompes à cylindrée limitée, vannes avec adaptation des sièges et des clapets, etc. / pour les solides pulvérulents : vannes écluses, obturateurs doseurs, vis d'archimède, etc)

Cette disposition est particulièrement importante pour les équipements mobiles utilisés de façon occasionnelle

16. Maîtrise des quantités de réactifs

Si, pour des raisons de sécurité, il est nécessaire de maîtriser la quantité maximale de réactif introduite, il est recommandé d'utiliser un équipement évitant l'accumulation du réactif dans la masse réactionnelle (préconditionnement adapté, pot-doseur, compteur à prédétermination, différences de niveaux ou de poids maîtrisées, etc)

17. Maîtrise des rejets accidentels dans l'environnement

Lorsque des émissions de composés dangereux peuvent se produire par des événements, des soupapes ou des gardes hydrauliques, l'étude des conséquences de ces rejets sera effectuée.

Selon les caractéristiques des rejets, les solutions possibles consistent en un équipement favorisant la dispersion, une installation de lavage ou de neutralisation des gaz, un raccordement à un réservoir de confinement correctement dimensionné et prévu à cet effet, etc. Le confinement total de l'installation peut aussi être envisagé dans des cas particuliers.

18. Fonctionnement des organes de sécurité

Il est recommandé de mettre en place un dispositif informant les opérateurs de toute ouverture des organes de protection contre les surpressions (soupape de sécurité, disque de rupture, clapets, etc)

19. Dispositifs de ventilation

Il est recommandé de porter une attention particulière aux risques susceptibles d'être apportés par les dispositifs d'aspiration locaux individuels ou collectifs installés au-dessus d'un trou d'homme. (retour de condensats dans la masse réactionnelle, mélange de produits incompatibles dans les circuits d'aspiration, aspiration de poussières pyrophoriques)

20. Nature de fluides caloporteurs

Dans toute la mesure du possible, les fluides de refroidissement ou de chauffage seront compatibles avec les réactifs utilisés. Dans le cas contraire, l'étanchéité des circuits sera renforcée et contrôlée.

21. Caractéristiques thermiques et utilisation des fluides caloporteurs

Le choix du fluide caloporteur tiendra compte de la température maximale du domaine de sécurité du procédé.

Dans toute la mesure du possible, il est recommandé de réguler la température du fluide caloporteur en entrée à une valeur inférieure à la température à ne pas dépasser dans la masse réactionnelle. Dans le cas contraire, le dispositif de contrôle et de régulation de la température de la masse réactionnelle doit être particulièrement efficace et fiable.

22. Efficacité de l'agitation d'un réacteur

Lorsque la création de zones mortes au sein de la masse réactionnelle est susceptible d'entraîner une aggravation des risques, il est recommandé de se rapprocher des producteurs d'appareillage pour définir les meilleurs dispositifs d'agitation possibles.

23. Panne d'agitation

L'arrêt non détecté de l'agitateur d'un réacteur est fréquemment à l'origine d'accidents. Il est recommandé de contrôler le fonctionnement effectif de l'agitateur (capteur sur l'axe de l'agitateur, mesure permanente de couple, mesure de la puissance appelée, etc) et d'installer une alarme.

24. Paramètres IPS

Pour les paramètres importants pour la sécurité (IPS), il est recommandé :

- de réaliser une étude spécifique permettant de déterminer les équipements et paramètres IPS et définissant leur traitement,

- d'avoir un dispositif de mise en sécurité automatisé indépendant, notamment pour les capteurs, du dispositif de conduite de l'installation,
- de mettre en place un dispositif d'enregistrement des données.

25. Sécurité pour la configuration des circuits

Lorsque les installations sont conduites manuellement, il est recommandé d'utiliser des vannes interverrouillées (clé) ou un dispositif équivalent (automate, etc) pour éviter toute configuration des circuits susceptible d'entraîner une situation dangereuse. (mélange de produits incompatibles, surpression, émissions de produits, etc)

26. Fiabilité des alarmes et des procédures de sécurité

Il est recommandé de concevoir les dispositifs de sécurité de façon à ce que les opérateurs non-habilités ne puissent pas désactiver les alarmes et les procédures de mise en sécurité.

A cette fin, une clef ou un code personnel peuvent être installés sur les automates et autres dispositifs de commande.

27. Mise en sécurité d'une installation

La mise en sécurité d'une installation pourra être déclenchée d'une ou plusieurs zones accessibles sans danger.

Exploitation des installations

28. Achèvement des phases du procédé

Il est recommandé de mettre en place des procédures permettant de contrôler le bon achèvement des phases du procédé dont la non réalisation ou une réalisation partielle serait susceptible d'engendrer des risques dans les phases ultérieures.

29. Réception de travaux

Après des modifications ou des travaux de maintenance importants, il est recommandé de procéder à une réception de fin de travaux en présence des utilisateurs et comportant une vérification de la bonne configuration de l'installation. (raccordements des circuits, positions des vannes, réglages divers, etc.)

30. Organisation de la production

Dans la mesure du possible, il est recommandé d'organiser la production de façon à ce qu'une opération présentant un potentiel de danger ou un caractère de nouveauté ou de rareté ne se déroule qu'en présence d'un personnel qualifié et en nombre suffisant, y compris pour les moyens généraux et de soutien. (équipes et moyens de secours, laboratoires, etc)

31. Choix des sous-traitants

Une sélection fondée sur des critères de sécurité est recommandée pour les sous-traitants et, si besoin, les fournisseurs de matières premières (cf. guide UIC)

32. Contrôle des matières premières

Il est recommandé de mettre en place des procédures de réception des matières premières.

33. Chargement des réactifs inflammables

Le chargement de matières inflammables pulvérulentes ou liquides dans un réacteur, se fera sous atmosphère inerte pour se protéger de l'électricité statique. Des équipements permettant l'isolement (sas, vis, etc) constituent un moyen efficace pour introduire les poudres.

34. Nettoyage des installations entre opérations

Si une réaction indésirable est possible avec les résidus des opérations précédentes, un nettoyage du réacteur, voir un séchage, est indispensable. Ces actions feront l'objet d'un contrôle où seront à réaliser conformément à une procédure dont l'efficacité a été validée.

35. Réacteur en attente

Lorsqu'un réacteur chargé est placé en attente, il convient de s'assurer des conditions de stabilité dans le temps du milieu réactionnel et de mettre en œuvre les moyens nécessaires. (agitateur, refroidissement. etc.) La surveillance des paramètres importants pour la sécurité est recommandée. (enregistrements, alarmes)

36. Vérification et entretien des équipements IPS

Les équipements importants pour la sécurité feront l'objet d'un plan de vérifications et d'entretiens préventifs

Facteur humain

37. Maîtrise du procédé

Les modes opératoires contiennent les informations essentielles sur la sécurité des procédés. Un système spécial (couleur différente, annotation, etc) peut être mis en place pour différencier les réactions ou les phases de réaction les plus dangereuses. Des "check-list" peuvent être établies pour les opérations les plus délicates. D'une façon plus générale, il est recommandé de bien préciser dans les modes opératoires quels sont les paramètres importants pour la sécurité du procédé et quelle est la conduite à tenir en cas de dérive de ces derniers.

38. Opérations exceptionnelles

Il est recommandé d'accorder une attention toute particulière aux nouvelles opérations, de même qu'aux modifications des pratiques opératoires habituelles (procédure spécifique, renforcement de l'encadrement et des contrôles, signalisation particulière, etc.)

39. Maintien du "savoir-faire"

Il est recommandé de développer le parrainage des nouveaux opérateurs par des employés expérimentés pour conserver et faire partager l'expérience et le "savoir-faire" de l'atelier".

40. Formation spécifique à la sécurité

La formation théorique et pratique des opérateurs inclura une formation spécifique sur les phases de procédé particulièrement dangereuses et aux situations d'urgence. (accompagnement de l'opérateur, exercices, validation de l'apprentissage, etc)

41. Electricité statique

Il est recommandé de maintenir le niveau de formation spécifique et de sensibilisation des opérateurs sur les risques liés à l'électricité statique et les contre indications (sache polythène en présence d'un solvant par exemple), ainsi que les moyens de prévention correspondants (liaisons équipotentielles, mises à la terre, etc)

42. Clarté des consignes et des modes opératoires

Les consignes et les modes opératoires seront clairs et emploieront des termes habituellement utilisés par les opérateurs. Il est recommandé de les établir en collaboration avec les opérateurs, notamment pour les opérations dangereuses.