



Une recherche partenariale appuyant l'évolution de la réglementation : Un cas délicat de dimensionnement d'évent pour le stockage de peroxydes organiques

Marc Kazmierczak, Patricia Vicot, Laurent Dupont, Luc Véchet, Jean-Pierre Bigot

► To cite this version:

Marc Kazmierczak, Patricia Vicot, Laurent Dupont, Luc Véchet, Jean-Pierre Bigot. Une recherche partenariale appuyant l'évolution de la réglementation : Un cas délicat de dimensionnement d'évent pour le stockage de peroxydes organiques. Michel Cournil. XI Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation., Oct 2007, Saint Etienne, France. Société Française de Génie des Procédés, pp.ISBN=2-910239-70-5, 2007. <hal-00451758>

HAL Id: hal-00451758

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00451758>

Submitted on 30 Jan 2010

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

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

Une recherche partenariale appuyant l'évolution de la réglementation : Un cas délicat de dimensionnement d'évent pour le stockage de peroxydes organiques

**KAZMIERCZAK Marc^a, VICOT Patricia^a, DUPONT Laurent^a, VECHOT Luc^b,
BIGOT Jean-Pierre^b**

^a *INERIS Parc Alata BP2 60550 VERNEUIL EN HALATTE*

^b *ENSM-SE, Centre SPIN, Département GENERIC, 158, cours Fauriel 42023 SAINT-ETIENNE Cedex 2*

Résumé

Les dangers présentés par les peroxydes organiques sont très variés, et dans tous les cas, le risque d'emballlement thermique, avec explosion pneumatique du contenant est à considérer.

Dans le cas étudié, le danger de déflagration ou d'explosion pneumatique éliminé au niveau du stockage mère par l'emploi d'un emballage plastique de 35 litres peu résistant, réapparaît au cœur même de l'unité de polymérisation utilisant le peroxyde, car le concepteur a prévu un stockage tampon en cuve inox d'environ 1 m³.

La préparation de ditertiobutylperoxyde (DTBP) peut donner lieu à une explosion en phase gazeuse même sous azote, induisant éventuellement une déflagration de la phase liquide. Plus classiquement, on doit tenir compte du scénario d'emballlement thermique du stockage menant à l'éclatement de la cuve, suite à un incendie extérieur ou à un auto-échauffement.

Nous avons réalisé des essais à l'échelle de 0,8 - 10 et 20 litres, en modifiant des méthodes normalisées ou recommandées internationalement ; une évolution de ces méthodes sera proposée dans le futur. Nous avons pu ainsi étudier le couplage entre l'explosion en phase gazeuse et l'emballlement thermique de la phase liquide pour le DTBP, et proposer au vu des résultats des recommandations pour réduire dès la conception de l'installation l'apparition de ce phénomène, tout en limitant la violence de l'emballlement thermique s'il apparaît.

La présente étude a aussi permis de contribuer à mieux comprendre comment établir le projet d'arrêt pour les cas très différents du stockage et de l'usage des peroxydes, dans le contexte de la révision de la nomenclature et les arrêtés relatifs au stockage et à l'utilisation des peroxydes organiques, au titre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE).

Mots Clés:

Peroxyde organique ; emballlement de réaction ; stockage ; Ditertiobutylperoxyde ; explosion.

1. Introduction

Les peroxydes organiques sont utilisés principalement comme catalyseurs de polymérisation dans les industries de la peinture ou des plastiques, ou comme biocides par exemple en milieu hospitalier.

Les dangers présentés par les peroxydes organiques sont très variés, et on doit en particulier tenir compte de la possibilité dans certains cas de détonation ou d'émission de nuages toxiques. Dans tous les cas, le risque d'emballlement thermique, avec explosion pneumatique du contenant est à considérer. En 1998, à la demande des industriels, un groupe sectoriel a été constitué, réunissant des représentants du Ministère de l'Ecologie et du Développement

* Auteur à qui la correspondance devait être adressée : marc.kazmierczak@ineris.fr

Durable, des DRIREs, des industriels et de l'INERIS, afin de revoir la nomenclature et les arrêtés relatifs au stockage et à l'utilisation des peroxydes organiques, au titre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE).

Un stockage principal, alimenté par les camions du fournisseur, situé loin du procédé, peut facilement faire l'objet de prescriptions réglementaires précisant les moyens à mettre en œuvre pour assurer la sécurité. Ceci permet d'améliorer l'efficacité du régime réglementaire déclaratif auquel sont soumises certaines installations classées n'imposant pas d'étude de danger particulière, quand le stockage est peu important. En particulier le danger est réduit à la source par l'utilisation d'emballages de transport qui intègrent déjà des barrières passives de protection. En effet, la réglementation relative au transport des matières dangereuses impose notamment d'éviter les phénomènes de détonation ou d'éclatement pneumatique, même en cas d'incendie violent, grâce à l'emploi de méthodes d'emballages spécifiques.

En revanche, un procédé industriel utilisant un peroxyde ne pourra en général intégrer que des prescriptions d'objectifs vis à vis des questions de sécurité, qui devront s'ajouter aux nombreuses autres contraintes d'exploitation. Cette différence d'application de la réglementation fait qu'il se crée une zone intermédiaire dans laquelle coexistent deux gestions et approches différentes de la sécurité.

Dans le cas étudié, le danger de déflagration ou d'explosion pneumatique éliminé au niveau du stockage mère par l'emploi d'un emballage plastique de 35 litres peu résistant, réapparaît au cœur même de l'unité de polymérisation utilisant le peroxyde, car le concepteur a prévu un stockage tampon en cuve inox d'environ 1 m³.

Dans le cas des peroxydes, une seule méthode est internationalement admise pour dimensionner un événement, et repose sur des essais lourds à l'échelle d'un contenant de 10 litres. Nous avons adapté cette méthode, initialement axée sur le transport, aux problèmes spécifiquement liés au stockage, et en la modifiant pour étudier le couplage entre la décomposition explosive de la phase gazeuse et l'emballage thermique ou la déflagration de la phase liquide. Par ailleurs, le peroxyde étudié peut exploser en phase gazeuse, même sous azote. Nous avons donc caractérisé ce phénomène avec une méthode normalisée à l'échelle de 20 litres, reconnue en particulier par la réglementation française.

Après description des méthodes utilisées, nous allons examiner successivement examiner chaque danger et évaluer le risque correspondant, afin de déterminer laquelle des méthodes de dimensionnement d'événement est prééminente. On envisagera également des conditions permettant de réduire à la source les dangers.

2. Méthodes expérimentales utilisées

L'exploitant utilise le ditertiobutylperoxyde (DTBP), comme catalyseur de polymérisation pour la fabrication d'une peinture. Le solvant utilisé est l'éthylethoxypropionate (EEP), qui suivant les formulations fabriquées est présent au minimum à 10%.

Le DTBP liquide peut donner lieu à un emballage thermique, ses vapeurs peuvent se décomposer de manière explosive y compris lorsqu'elles sont diluées par de l'azote, ce qui peut entraîner un emballage de réaction plus violent que celui obtenu dans le scénario d'un incendie pleinement développé autour du stockage. Ce scénario, dans le cas d'une explosion d'un fût de 220 litres de DTBP, a fait l'objet d'une étude très détaillée par (Hendershot *et al.*, 1998), sans toutefois relever dans l'arbre des causes la possible explosion de la phase gazeuse et ses conséquences sur la décomposition de la phase liquide.

Il faut donc étudier les scénarios correspondant aux phénomènes attendus pour les phases liquides et gazeuses.

2.1 Méthode ONU modifiée INERIS pour l'évaluation du couplage entre une explosion en phase gazeuse et une déflagration en phase liquide (échelle 0,81 litre)

Dans le cas du transport des matières dangereuses de type peroxyde organique, (Les Nations Unies, 2005) recommandent une méthode expérimentale spécifique, pour le dimensionnement d'événements, dans le scénario où le récipient est exposé à un incendie pleinement enveloppant. Cette méthode est d'une mise en œuvre très lourde car appliquée à l'échelle de 10 litres, ce qui nécessite la mobilisation d'une zone pyrotechnique d'environ 1000 m². (Véchet *et al.*, 2006), via une collaboration entre l'ENSM-SE et l'INERIS, ont proposé de modifier très simplement un calorimètre de laboratoire couramment utilisé, dénommé VSPII (Vent Sizing Package II, échelle 0,1 litre), et le protocole d'essai associé, de façon à obtenir des dimensionnements d'événement légèrement supérieurs à ceux obtenus à l'échelle de 10 litres (approche majorante raisonnable), alors que la méthodologie DIERS appliquée antérieurement à l'aide de cet équipement donnait lieu à des surdimensionnements aberrants sur des mélanges usuels à base de peroxyde.

Ce nouveau protocole a été établi actuellement pour l'hydroperoxyde de cumène, choisi parce que sa décomposition n'est pas tempérée par le solvant choisi à cet effet. Il reste très prometteur à l'avenir pour les solutions diluées de peroxydes jusque quelques dizaines de pour cents. Il n'est cependant pas encore directement applicable aux préparations commerciales de peroxydes, telles que livrées par les fournisseurs industriels (pureté entre 80 et 98%). En effet, la violence de l'emballage chimique spécifique aux peroxydes organiques n'est plus maîtrisable dans cette gamme de concentrations par ce calorimètre à compensation dynamique de pression.

Pour réaliser notre étude, nous avons opté pour le développement d'un récipient de 0,81 litres, inspiré de la méthode ONU (Les Nations Unies, 2005), mais globalement moins coûteuse et moins dangereuse. La procédure d'essai reste toujours calée par une vérification finale à l'échelle du récipient de 10 litres.

Le récipient de 810 ml est équipé d'une mesure de pression et de trois mesures de température (phase gazeuse, milieu et bas de la phase liquide). La simplicité de cette configuration expérimentale est fort utile en cas d'effets destructeurs (surpression, inflammation des produits de décomposition, explosion...). La perte de masse en peroxyde organique à l'événement est suivie par la mesure à l'aide d'une balance.

Le chauffage est assuré par des colliers chauffants et maintenu à l'aide d'un calorifuge type laine de roche. Le récipient de 810 ml est équipé d'un événement associé à un orifice calibré de diamètre donné et d'un disque de rupture, taré entre 3,0 et 3,5 bars rel. De plus l'orifice est réalisé dans un clinquant en inox occupant toute la surface disponible, qui en cas de surpression supérieure à 20 bars joue le rôle de protection en s'arrachant et en laissant ainsi un orifice de diamètre de 5 cm.

2.1.1 Méthode de dimensionnement d'un événement suivant la recommandation ONU

L'installation expérimentale présentée reste similaire dans le principe et les procédures d'utilisation au réacteur de 10 litres préconisé par la méthode ONU. On simule le scénario d'un incendie extérieur pour lequel les flammes enveloppent complètement le stockage. Suivant le coefficient d'échange thermique correspondant à l'isolation thermique restant disponible en cas de feu selon divers scénarios, on calcule une vitesse de chauffage allant typiquement de 6°C/min (réservoir nu d'1 m³) à 0,05°C/min (réservoir de 20 m³ isolé). Cette loi de chauffage est appliquée au récipient d'essai de volume V_e (0,81 ou 10,7 litres). Pour un stockage fixe, il faut aussi considérer les périodes d'utilisation pour lesquelles le taux de remplissage varie, au contraire du transport, pour lequel on cherche au contraire à atteindre le remplissage maximum. La vitesse de chauffe influe en effet sur la surpression obtenue, qui a été observé par (Wagle, 1978).

Une fois qu'on a trouvé pour le volume d'essai V_e la surface d'évent A_e qui permet de ne pas dépasser la pression d'épreuve du récipient réel (2 à 6 bars rel en général) on extrapole la surface d'évent du réservoir réel en considérant que le rapport A/V est en particulier indépendant du volume (loi de similitude), soit $A_r/V_r = A_e/V_e$. Il faut noter que les explosions peuvent avoir lieu spontanément. L'énergie minimale d'inflammation du DTBP est de seulement 0,1 mJ : la simple déchirure de l'évent peut déjà apporter ce niveau d'énergie.

2.1.2 Simulation de l'explosion en phase vapeur et de la propagation par une explosion de la phase liquide

Pour simuler ce cas, l'allumage est réalisé dans le ciel du récipient ; par l'intermédiaire d'une perle d'allumage ou d'un fil chaud. Divers degrés de remplissage sont possibles pour représenter soit la phase vapeur seule, soit un ciel de contenant, sous atmosphère d'azote ou d'air. Cette méthode d'essai ne peut remplacer la méthode normalisée qui est présentée ci-après, si on souhaite dimensionner des surfaces d'évents. On a constaté a posteriori qu'elle permet toutefois de mettre en évidence plus commodément le domaine d'apparition du couplage entre l'explosion de la phase vapeur et la déflagration de la phase liquide

2.2 Méthode en sphère de 20 litres pour le dimensionnement d'évent en phase gazeuse, suivant les normes européennes NF EN 14994 et EN 13673

2.2.1 Description de la méthode

En phase gazeuse, le dimensionnement d'évent est réalisé suivant la norme NF EN 14994. Les caractéristiques d'explosion des mélanges gazeux nécessaires pour ce dimensionnement (pression maximale d'explosion P_{max} et vitesse maximale de montée en pression $(dp/dt)_{max}$) sont déterminées expérimentalement selon les normes EN 13673-1 et 2. Ces normes proposent un arrondi sur les mesures pouvant atteindre 10%.

L'inflammation est réalisée par la méthode du filament : un courant circule dans un filament rectiligne relié à deux tiges métalliques ce qui provoque sa fusion. L'énergie libérée par l'arc électrique ainsi généré est de 20 J, ce qui est majorant par rapport aux sources d'inflammation qu'on peut craindre sur un site industriel et très largement supérieur à la valeur de l'énergie minimale d'inflammation du DTBP dans l'air (de l'ordre de 0,1 milli Joule). Les explosions à redouter dans le cas industriel seront donc plutôt moins importantes. Il faut noter que P_{max} ne dépend pas de l'énergie d'inflammation contrairement à $(dp/dt)_{max}$ qui augmentera avec celle-ci. Contrairement à celle de P_{max} , la valeur de $(dp/dt)_{max}$ dépend aussi du volume du récipient. La valeur de $(dp/dt)_{max}$ relative à un récipient de 1 m³ de volume est le coefficient notée $K_g = (dp/dt)_{max} \times V^{1/3}$, V étant le volume de la sphère d'essai. (m³)... Dans le cas présent, l'industriel utilise un stockage d'1m³ au maximum.

Pour le cas de l'explosion en phase gazeuse, la surface A de l'évent est extrapolée suivant la corrélation suivante proposée par la norme NF EN 14994 :

$$A = \{[(0.1265 \times \log(K_G) - 0.0567) \times P_{red}^{-0.5817}] + [0.1754 \times P_{red}^{-0.5722} \times (P_{stat} \times (P_{stat} - 0.1))]\} \times V^{2/3}$$

A : m² · V : m³ , K_G : bar.m/s, P_{red} et P_{stat} en bars.

Quoique cette corrélation ne soit pas forcément la plus récente, elle a été choisie car elle correspond à une méthode normalisée et couramment utilisée en sécurité industrielle. De plus l'essence de cette étude est de réduire suffisamment à la source le danger pour éviter en définitive l'explosion en phase gaz. Les conclusions scientifiques ne devraient donc pas en définitive souffrir de l'utilisation de la méthode de base telle que recommandée par les normes.

2.2.2 Adaptation du mode opératoire pour le cas du DTBP

L'utilisation de l'installation reste délicate, car il s'agit justement d'un cas où les pressions développées peuvent être bien supérieures à celles observées pour des explosions d'atmosphères explosives classiques de type ATEX, dans le cas où une phase condensée est susceptible de se former et de s'accumuler par erreur à proximité d'un point "froid" de l'installation.

Pour déterminer la pression d'explosion de la vapeur du DTBP, les étapes sont les suivantes : le vide est réalisé dans la sphère. Un échantillon du liquide étudié est injecté dans la sphère à l'aide d'une seringue. L'azote est ensuite introduit dans la sphère. Les quantités sont déterminées de manière à ce que le DTBP et son solvant éventuel soient totalement vaporisés et que la pression totale (en comprenant la dilution de l'azote avec le changement de température) soit de 1 bar absolu.

La température désirée est fixée entre 120 et 150°C à l'intérieur de la sphère. La régulation de la température est assurée à l'aide d'une double enveloppe à l'intérieur de laquelle circule un thermofluide.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Dimensionnement d'évent pour un emballage thermique en cas d'incendie extérieur.

Le DTBP est un produit largement utilisé. Son transport en quantité significative a donc très tôt été envisagé, ce qui a par le passé abouti à des propositions d'évolutions réglementaires. Ainsi, le document présent sur le site http://www.unece.org/trans/doc/before1997/ac10/r485_wp5.wpf et présenté en 1994 au Comité d'Experts pour le Transport des matières dangereuses de l'Union Européenne atteste que le transport en citerne de 13 m³, avec un petit événement de 0,156 m de diamètre a été proposé pour le DTBP pur. Les barrières de protection additionnelles proposées étaient un inertage à l'azote lors du transport, ainsi qu'une conception de la cuve permettant de ne pas dépasser 55°C au bout d'une heure d'incendie, tout en évitant la présence d'un point chaud en phase gazeuse, au risque sinon d'une « déflagration virtuellement instantanée de la phase liquide en cas d'inflammation de la phase vapeur ». Cette proposition conduisant à un rapport relativement faible A/V de 0,001 m⁻¹ a été rejetée et le DTBP est resté interdit au transport en grand contenant, compte-tenu du danger important de déflagration en masse.

AKZO, autre producteur significatif de ce peroxyde, et aussi l'un des fondateurs de la méthode ONU, recommande un rapport A/V de 0,02 m⁻¹, soit une surface d'évent 20 fois plus importante pour un stockage fixe chez l'utilisateur.

Nous avons ainsi été amenés à tenter de supprimer ce phénomène de couplage de phénomènes dangereux en jouant sur la dilution du DTBP dans l'EEP, tout en restant dans les contraintes opérationnelles de l'exploitant. Les premiers résultats de cette orientation (Figure 1), obtenus pour des teneurs de 100% et 88% en DTBP, montrent bien que l'explosion en phase gazeuse conduit à des surpressions de plus de 20 bars, très supérieures à celles obtenues dans le cas où l'incendie chauffe la phase liquide de l'extérieur de façon homogène, comme le suppose d'ailleurs la méthode ONU. On voit que le rapport A/V de 0,02m⁻¹ préconisé par AKZO est majorant. Le rapport de 0,001 m⁻¹ proposé aux instances réglementaires Européennes ne conviendrait pas davantage à la situation de stockage que pour le transport.

Nos essais ont montré que même un faible taux de remplissage de 3% conduit, dans le cas du DTBP pur, à une surpression de plus de 20 bars, malgré l'évent. Il s'agit là d'un constat important pour la gestion de la sécurité des cuves, vannes, pompes et autres éléments de tuyauteries « presque vides » qui représenteront néanmoins un danger de projection d'éclats métalliques par éclatement pneumatique, notamment lorsque les équipements cités ne sont pas munis d'un événement. Ce type de résultat doit être intégré à la conception de la ligne de pompage du DTBP pur ainsi qu'aux procédures de nettoyage.

Une réduction de la concentration en DTBP à 90% ne permet pas de supprimer l'amorçage d'un emballement en phase liquide induit par une explosion en phase gazeuse, mais on semble y arriver pour concentration en DTBP réduite à 70%, un léger emballement de réaction ayant été cependant détecté. Nous avons donc décidé de procéder à une étude systématique du couplage entre explosion en phase gazeuse et emballement thermique. La méthode recommandée par

l'ONU en effet ne permet pas d'identifier le phénomène à considérer : emballement homogène ou front de déflagration? L'extrapolation semble donc hasardeuse sans la détermination du phénomène responsable du débit à l'évent.

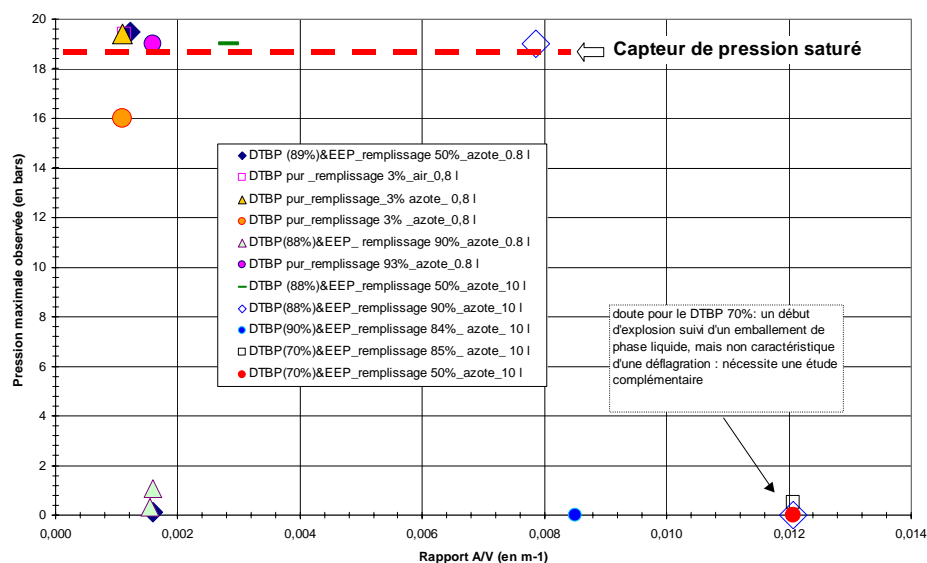


Figure 1. Essais sur des mélanges de DTBP et EEP: effets de la dilution, du taux de remplissage et du rapport A/V sur la surpression maximale obtenue pour des volumes d'essai de 0,81 ou 10 litres

3.2 Etude de l'amorçage de l'emballement thermique par une explosion en ciel de cuve

3.2 Description du phénomène

(Wagle, 1978) décrit, pour des essais à l'échelle de 24 litres, des surpressions atteignant 4 bars quand le jet issu de l'évent est enflammé, au lieu de quelques dixièmes de bar lorsqu'il n'y a pas d'inflammation, pour le tertio-butyl peroxyvalate à 61%. Cette préparation de peroxyde est pourtant classée comme plus dangereuse au transport, comparativement au DTBP, mais la vitesse de déflagration mesurée en Dewar (épreuve ONU normalisée) est beaucoup plus faible (inférieure à 0,08 mm/s-valeur obtenue pour la concentration de 77%, au lieu de 0,29 mm/s pour le DTBP). Ceci laisse penser dans ce cas à la seule explosion de la phase gazeuse ne provoquant pas l'emballement de la phase condensée. La Figure 2 décrit le phénomène observé pour le DTBP et suggère au contraire l'apparition d'une déflagration dont la vitesse, grossièrement estimée par le décalage entre les réponses des différents thermocouples, serait dix fois supérieure à celle mesurée en conditions normalisées. (épreuve ONU C2, en vase Dewar d'un litre, amorçage par bec bunsen en surface du liquide).

3.2.1 Recherche des conditions d'amorçage de l'emballement thermique par une explosion en ciel de stockage

Nous avons conduit trois séries d'essais sur le DTBP pur, dilué à 70% dans l'EEP, sous atmosphère d'air ou d'azote (sauf pour le DTBP dilué à 70%), et en faisant varier la température et le débit de renouvellement de l'atmosphère entre 0 et 1 volume par minute, en laissant le temps aux équilibres liquide-vapeur de s'établir.

Le rapport A/V choisi est de 0,001 m⁻¹, et le taux de remplissage est de 15%. Ces conditions sont très favorables à la mise en évidence d'une déflagration, dont on a vu qu'elle pouvait intervenir même à 3% de taux de remplissage.

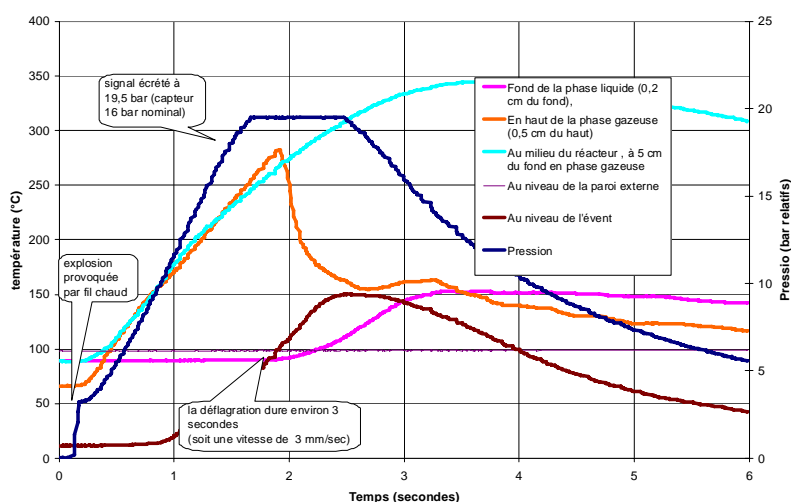


Figure 2. Réacteur de 0,81 litre, 100 g de DTBP liquide (1,2 cm), débit d'azote de 0,8l/min, événement ouvert de diamètre 1mm, température initiale de 89°C : l'explosion de la phase gazeuse induit une déflagration à la vitesse de 3 mm/s.

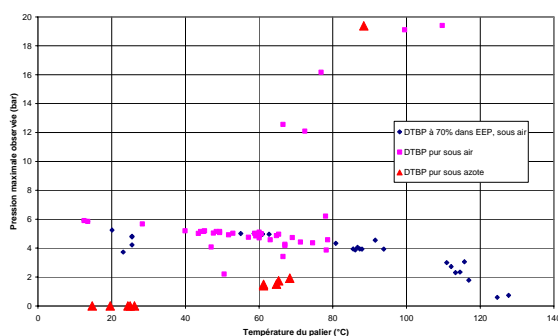


Figure 3. Essais en 0,81 l. l'explosion en phase gaz est provoquée par fil chaud, pour des débits entre 0 et 0,8 l/min, et peut conduire à une surpression associée à une déflagration de la phase liquide

On constate d'après la Figure 3 que la déflagration apparaît même pour un inertage à l'azote à 90°C et dès 65°C pour le DTBP pur sous air. Par ailleurs on n'a pas constaté de déflagration en dessous de 65°C quelque soit la dilution, même sous air, et jusque 125°C, limite d'ébullition, pour la dilution à 70% de DTBP sous air. Un emballement est détecté dans certains cas, mais le rapport A/V semble suffisant pour éviter la surpression.

Notons que ces limites ne sont plus valables au dessus d'une pression initiale de 1 bar absolu, par exemple en cas de pompage, et qu'il faut les considérer avec prudence en cas d'extrapolation.

On remarque sous azote des explosions de la seule phase gaz dès 60°C, ce qui est cohérent avec certaines fiches de données de sécurité de producteur, qui indique que l'inertage à l'azote n'empêche plus l'explosion au delà de 55/57°C (communication privée). Ceci laisse penser que notre méthode simplifiée à l'échelle de 0,81 litre pourrait servir à une amélioration de la méthode ONU (Nations Unis, 2005).

3.3 Dimensionnement de l'événement pour une explosion en ciel de stockage.

Dans ces essais en sphère de 20 litres, les conditions adoptées (entre 120 et 150°C) évitent la formation d'une phase liquide : ils conduisent donc à s'intéresser uniquement à la caractérisation de la violence de la décomposition explosive des vapeurs de DTBP.

Les résultats sont présentés sur le Tableau 1. Les surfaces d'événements sont calculées en fonction des caractéristiques de tenue en pression de l'enceinte de stockage, en arrondissant la valeur au plus proche selon un pas de 10%.

Les explosions les plus violentes des mélanges dans l'air sont obtenues pour des concentrations proches de la stœchiométrie soit environ 1,7 %.

Le point d'éclair du DTBP dans l'air à pression atmosphérique est compris entre 0 et 6°C, suivant les Fiches de données de sécurité des différents fournisseurs.

On constate que si la cuve est inertée à l'azote, un mélange de DTBP à 70% dans l'EEP ne nécessite pas d'événement en cas d'explosion en phase gazeuse, la cuve pouvant résister à 3 bars. Dans le cas contraire, l'événement serait d'une taille d'un ordre de grandeur supérieur à celle requise pour le scénario d'emballage de réaction.

Table 1. Caractérisation de l'explosion suivant la composition de l'atmosphère

Caractéristiques de la cuve: P_{stat} = 1,5 bars , P_{red} = 3 bars. Pression initiale atmosphérique.	P_{max} (bars relatif)	KG (bar.m/s)	Surface d'événement (m²) pour cuve de 1 m³ ou rapport A/V en m⁻¹
DTBP, stœchiométrie dans l'air	7,0	270	0,26
DTBP sans air (représente le ciel de cuve à 110°C)	5,0	50	0,21
70% DTBP + 30 % EEP stœchiométrie dans l'air	5,2	55	0,22
70% DTBP + 30 % EEP sans air (représente le ciel de cuve à 125°C)	2,8	5 (limite de la méthode)	0,15

3.4 Synthèse des résultats et recommandations

On retient une dilution à 70% de DTBP dans l'EEP à l'intérieur de la cuve de stockage de 1 m³, en commençant son remplissage par l'introduction du solvant EEP, ce qui permet de n'avoir à aucun moment du DTBP pur dans la cuve. On a vu en effet que même à 3% de taux de remplissage en DTBP pur, on pouvait obtenir une surpression inacceptable dépassant 20 bars.

Toute la conception du circuit de pompage à partir des bidons de 35 litres de DTBP pur doit tenir compte du danger d'éclatement avec éclats perforants, même quand les circuits sont « presque vidés » du DTBP. En effet, 3%, voire moins de phase liquide suffisent à créer un danger de couplage explosion de la phase gaz /déflagration de la phase liquide, qui a été constaté expérimentalement au delà de 65°C . La valeur de 55° C avancée par un producteur conforte ce seuil et implique éventuellement de nouveaux essais. On a aussi obtenu sous azote des explosions de la seule phase gaz dès 60°C.

L'atmosphère doit être inertée et contrôlée, ce qui permet d'éviter de dimensionner l'événement en fonction de l'explosion en phase gazeuse.

Le rapport A/V est gardé par prudence au dessus de 0,01 m⁻¹, avec une marge d'un ordre de grandeur, tout en restant d'un ordre de grandeur inférieur si on avait à considérer les effets de l'explosion gazeuse.

4. Conclusions

Notre approche de l'évaluation des risques associés au stockage et à la mise en œuvre de peroxydes organiques, à conduit sur un cas industriel concret, à proposer et justifier la pertinence de modifications des conditions d'exploitation de l'installation pour une meilleure gestion de la sécurité. La démarche a notamment consisté à supprimer un scénario rare et jusqu'à présent mal documenté d'explosion en phase gazeuse avec ou sans oxygène amorçant une déflagration en phase liquide. Nos travaux se sont largement appuyés sur une démarche

XI° Congrès de la Société Française de Génie des Procédés. Des réponses industrielles pour une société en mutation. Saint Etienne, 9 au 11 octobre 2007, N°96, 2-910239-70-5

expérimentale originale. Notre méthode simplifiée à l'échelle de 0,81 litre pourrait ainsi servir à une amélioration de la méthode ONU (Les Nations Unies, 2005).

En pratique, la réduction du danger à la source se traduit par l'évitement du couplage entre deux phénomènes dangereux, une explosion en phase gazeuse et un emballement thermique ou une déflagration, et par la diminution des effets potentiellement associés au danger d'explosion en phase gazeuse. Sans cette approche, la mise en place d'un événement de très grande dimension aurait été nécessaire au niveau de la cuve et une modification significative du catch tank de réception de l'effluent issu de l'événement se serait également imposée.

L'étude présente a finalement permis de contribuer à établir un projet d'arrêté pour les cas très différents du stockage et de l'usage des peroxydes, dans le contexte de la révision de la nomenclature et des arrêtés relatifs au stockage et à l'utilisation des peroxydes organiques, au titre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE).

Références

EN 1127 -1, 1997. Atmosphères explosives - Prévention de l'explosion et protection contre l'explosion - Partie 1 : notions fondamentales et méthodologie.

Hendershot Dennis, C. *et al.*, 1998. Rohm and Hass Company, Peroxide Drum Explosion and Fire, Annual Loss Prevention Symposium AIChE

http://www.unece.org/trans/doc/before1997/ac10/r485_wp5.wpf consulté le 7 mars 2007.

Les Nations Unies, 2005. Manuel ONU d'Épreuves et de critères pour le transport des matières dangereuses, appendice 5 (Révision 4).

Véchet, L.; Bigot, J.-P. ; Kazmierczak, M. ; Vicot P. ; 2006. Non-tempered systems - Trying to take vented mass experimentally into account." et "Non-tempered systems - Discussion on vented mass measurements" -), Communications à l'European DIERS Users Group (EDUG) London meeting. (Engineering Faculty, University College London (UCL)).

Verhoeff, J., 1983. « Experimental Study of the Thermal Explosion of Liquids ». Thèse, TNO.

Wagle ,U.D., 1978. « Organic peroxide Decomposition Characteristics ». Safety in Polyethylene Plants, 3.