

SPF EMPLOI, TRAVAIL ET CONCERTATION SOCIALE
DIRECTION GENERALE CONTRÔLE DU BIEN-ÊTRE AU TRAVAIL
DIVISION DU CONTRÔLE DES RISQUES CHIMIQUES

CHECK-LIST



OXYDE D'ÉTHYLÈNE

Introduction

Cette check-list est un outil d'inspection de la Division du contrôle des risques chimiques permettant de vérifier d'une façon systématique dans quelle mesure les installations manipulant de l'oxyde d'éthylène sont en conformité avec les normes actuelles et les codes de bonne pratique.

Dans le cadre de la politique de transparence du service, cette check-list est mise gratuitement à la disposition des entreprises, afin de leur permettre d'effectuer elles-mêmes leur propre enquête et d'en tirer les conclusions adéquates en vue d'une amélioration de la prévention des accidents majeurs.

La check-list énumère un certain nombre de risques spécifiques aux installations concernées et donne un aperçu des mesures qui peuvent être prises pour les contrer. Ces risques et mesures sont essentiellement repris des normes et codes de bonne pratique. Cette check-list n'a pas la prétention d'être exhaustive et ne peut en aucun cas être une alternative à une analyse de risques approfondie par l'exploitant.

Table des matières

1	PROPRIÉTÉS DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.....	4
1.1	IDENTIFICATION.....	4
1.2	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.....	4
1.3	PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.....	6
1.3.1	<i>Mécanisme réactionnel.....</i>	6
1.3.2	<i>Réactions types avec d'autres substances.....</i>	7
1.3.3	<i>Polymérisation.....</i>	7
1.3.4	<i>Décomposition.....</i>	7
1.3.5	<i>Isomérisation.....</i>	7
1.4	DANGERS LIÉS À L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.....	7
1.4.1	<i>Inflammabilité.....</i>	7
1.4.2	<i>Décomposition.....</i>	8
1.4.3	<i>Réactions exothermiques.....</i>	8
1.4.4	<i>Risques pour la santé.....</i>	9
1.4.5	<i>Dangers liés spécifiquement aux systèmes d'isolation.....</i>	9
1.4.6	<i>Classification.....</i>	11
2	APPLICATION DE LA CHECK-LIST.....	12
	RÉFÉRENCES.....	13

ANNEXE 1 : ANALYSE PLANOP DES INSTALLATIONS

ANNEXE 2 : DISTANCES DE SECURITE

ANNEXE 3 : LISTES DE VERIFICATION

1 Propriétés de l'oxyde d'éthylène

1.1 Identification

L'oxyde d'éthylène (OE) est le plus simple des éthers cycliques. C'est un gaz ou un liquide incolore avec une légère odeur d'éther.

Synonymes : 1,2-époxyéthane, oxyrane, oxyde de diméthylène, dihydrooxirène, oxacyclopropane, oxidoéthane.

Formule chimique: C₂H₄O ou CH₂OCH₂ (cfr. figure 1)

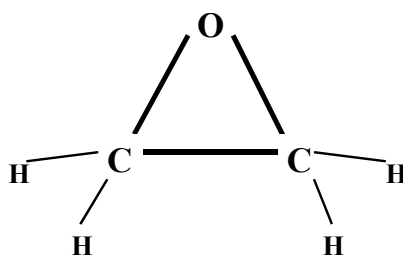
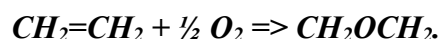


Figure 1 : Molécule d'oxyde d'éthylène

Numéro CAS : 75-21-8.
 Numéro UN : 1040.
 Numéro CE : 603-023-00-X.
 Numéro EINECS : 200-849-9.
 Code NFPA : 3-4-3 ([6]).

L'oxyde d'éthylène est de nos jours synthétisé par oxydation catalytique de l'éthylène en présence d'air ou d'oxygène :



L'oxyde d'éthylène s'utilise comme agent désinfectant et stérilisant, mais sert également de matière première principalement pour la synthèse de l'éthylène-glycol (antigel). L'oxyde d'éthylène est un intermédiaire chimique varié, qui trouve des applications dans la fabrication des fibres polyesters, dans la synthèse de glycoléthers (solvants, huiles de frein), dans la synthèse d'éthanolamines (entre autres pour les produits de lavage) et de surfactants à base d'éthoxylates.

1.2 Propriétés physiques

Poids moléculaire :	44
Point d'ébullition :	10.5 °C
Point de fusion :	-112.5 °C
Point critique :	195.8 °C à 72 bar
Poids spécifique à 4°C :	890 kg/m ³
Densité relative phase gazeuse (air = 1) :	1.49 ([3])
Coefficient de dilatation cubique à 20°C :	0.00161 par °C.
Chaleur latente d'évaporation :	569 kJ/kg

Solubilité dans l'eau :	Totale (voir ci-dessous)
Conductibilité électrique :	10 ⁶ pS/m
Point d'éclair :	-17.8°C (open cup), -57°C (closed cup)
Limites d'explosibilité dans l'air :	2.7 – 100 vol%. ([7,10])
Température d'autoinflammation dans l'air à 1 atm:	429°C.

- L'oxyde d'éthylène est miscible dans l'eau en toutes proportions. Par contre, les propriétés des différents mélanges varient.

Le point d'ébullition augmente de façon proportionnelle avec la dilution ([10]):

<i>OE dans l'eau (% en poids)</i>	9.3	20.4	39.4	75.7	94.5	100
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	50	31	16.4	13.7	12.0	10.7

Le point d'éclair augmente également de façon proportionnelle avec la dilution: ([10])

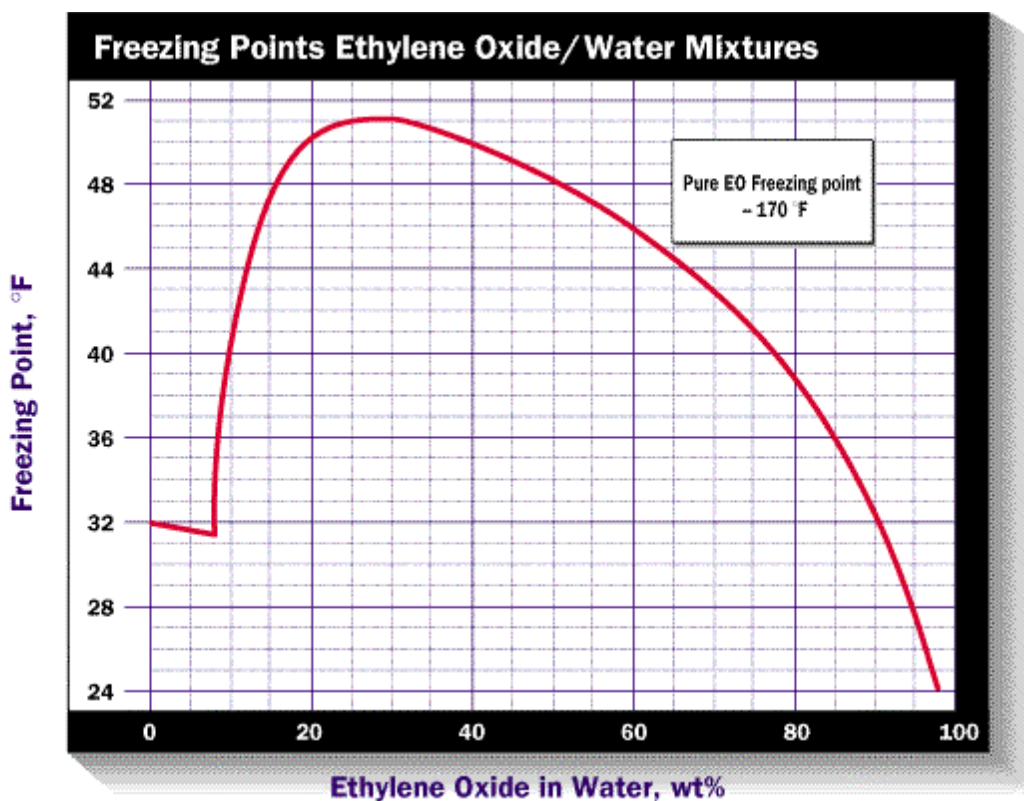
<i>OE dans l'eau (% en poids)</i>	0.3	0.5	5	12	100
<i>Point d'ébullition (°C)</i>	60	41.5	-2	-6.5	-57

- L'oxyde d'éthylène forme des hydrates avec l'eau, hydrates dont le point de fusion peut monter jusqu'à 11°C dans certains domaines de concentration ([10], [8]).

<i>OE dans l'eau (% en poids)</i>	13.5	32.4	44.8	55.7	67.6	74.9	85.4	96.9
<i>Point de fusion (°C)</i>	-0.2	9.4	10.7	10.5	9.5	8.4	6.0	-0.9

De tels mélanges peuvent donc se solidifier dans les conditions atmosphériques et être la cause de bouchages. Ces hydrates se révèlent aussi dangereux que l'oxyde d'éthylène liquide [8].

- De par sa conductibilité électrique élevée, l'oxyde d'éthylène ne se charge pas électrostatiquement [14].

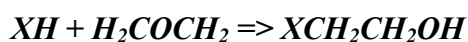


1.3 Propriétés chimiques

1.3.1 Mécanisme réactionnel

Sa structure cyclique ramassée confère à l'oxyde d'éthylène une réactivité très importante. La réaction a lieu par ouverture du cycle et est très exothermique.

L'oxyde d'éthylène réagit avec toutes les substances possédant un atome d'hydrogène mobile. Le cation hydrogène H^+ réagit avec l'oxygène par addition, conduisant à l'ouverture du cycle de façon à former un groupement hydroxyéthyl ($-CH_2-CH_2-OH$) :



Ce produit peut ensuite continuer à réagir avec l'oxyde d'éthylène pour former des polymères polyéthers:



Les catalyseurs employés pour ces réactions sont des acides, des bases, des zéolites, des oxydes de fer et d'aluminium [7,8].

La réaction avec un radical hydroxyle OH^\cdot donne un alkoxyde ($HOCH_2CH_2O^\cdot$) qui peut polymériser à son tour.

1.3.2 Réactions types avec d'autres substances

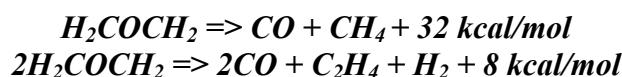
Eau (H ₂ O):	Réaction lente pour former de l'éthylène glycol
Alcools (ROH):	alkyl- et aryléthers.
Ammoniac (NH ₃):	éthanolamine.
HCl:	Chlorhydrine d'éthylène
H ₂ S:	2-hydroxyethylmercaptan et bis-2-hydroxyethylsulfide.
CO ₂ :	Carbonate d'éthylène cyclique (à des températures > 200°C et catalysée par des sels d'ammonium [7]).
Acides organiques:	Esters de ces acides

1.3.3 Polymérisation

L'oxyde d'éthylène *polymérise* très lentement à température ambiante ($\Delta H = -2091$ kJ/kg). Pour initier une réaction d'emballement dans des conditions adiabatiques et dans le cas d'un système fermé sans catalyseur, il faut atteindre une température de 200°C [19]. Cette réaction peut véritablement être catalysée en présence de rouille (Fe₂O₃), de sels métalliques [3], de bases [3,7,8] et d'acides [7] conduisant alors à une réaction d'emballement thermique à plus basse température (par ex. à 98°C dans le cas de l'oxyde de fer [26]). Les polymères formés varient en poids moléculaire suivant le degré de conversion. Les oxydes de polyéthylène à faible poids moléculaire sont encore solubles dans l'eau. Les oligomères à poids moléculaire élevé ne le sont plus. Ces polymères sont à la fois inflammables et toxiques ([8], 9-1).

1.3.4 Décomposition

Les vapeurs d'oxyde d'éthylène pur *se décomposent explosivement* à une température de 560 °C [3] et 1 atm. ($\Delta H = -1901$ kJ/kg) avec formation de CO, de méthane et d'hydrogène.



Si la pression augmente, la température de décomposition chute (450°C à 10 bar). En présence de rouille, celle-ci est encore plus basse (jusqu'à 150°C) [23].

1.3.5 Isomérisation

L'oxyde d'éthylène *s'isomérisé* également en acétaldéhyde CH₃CHO ($\Delta H = -2280$ kJ/kg). Cette réaction est catalysée par les oxydes de fer et d'aluminium, l'acide phosphorique et les phosphates et dans certaines circonstances par l'argent [13].

1.4 Dangers liés à l'oxyde d'éthylène

1.4.1 Inflammabilité

L'oxyde d'éthylène pur a un point d'éclair de -17.8°C (open cup) et est inflammable à partir de concentrations supérieures à 2.7 vol%. Il n'y a *pas de limite supérieure d'explosibilité* ce qui implique que l'oxyde d'éthylène peut également s'enflammer en absence d'oxygène. L'énergie d'inflammation dans l'air est très faible, de l'ordre de 0.065 mJ, ce qui est comparable avec les mélanges hydrogène/air. Des petites fuites d'oxyde d'éthylène sous haute pression pourront s'autoenflammer, déjà de par les charges électrostatiques

conséquentes à l'atomisation de la fuite [4]. Une énergie d'activation de 800 mJ est nécessaire pour enflammer un gaz d'oxyde d'éthylène pur ([17]).

L'oxyde d'éthylène est bien miscible à l'eau en toutes proportions mais les solutions aqueuses sont également inflammables quoique avec des points d'éclair plus élevés. Un risque complémentaire est que l'augmentation de température qui l'accompagne (chaleur de dissolution 142.57 kJ/kg [13]) ne conduise à une évaporation subséquente. Afin de rendre ininflammable une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène, il faut un taux de dilution de minimum 22 :1 à l'air libre, et de 100 :1 dans les systèmes fermés (égouts) [8,22].

L'oxyde d'éthylène pur a une température d'autoinflammation de 429 °C, mais cette valeur dépend fortement de l'environnement industriel. C'est ainsi que la température d'autoinflammation diminue par contact avec l'équipement (plus le rapport volume/surface est petit, plus la température d'autoinflammation est basse [19]), idem en présence de contaminants tels la rouille et en cas de contact avec l'isolant (surtout dans le cas d'un isolant à grande surface spécifique) [22]. La présence de rouille à surface spécifique élevée, par exemple, peut faire chuter la température d'autoinflammation jusqu'à 140°C [22]. L'acétaldéhyde fait également diminuer la température d'autoinflammation [4].

1.4.2 Décomposition

La décomposition de vapeurs d'oxyde d'éthylène pures ou de vapeurs d'oxyde d'éthylène mélangées à un gaz inerte se déroule de façon explosive et peut provoquer une augmentation de pression d'un facteur 10 (ou un facteur 20 est possible en cas de présence d'oxyde d'éthylène liquide [8]). La présence d'oxygène n'est aucunement requise pour la décomposition de l'oxyde d'éthylène [4, 18]. Par des pressions plus élevées et par la présence de catalyseurs (rouille, acétylides métalliques), la température de décomposition est encore abaissée [4,22, 26]. Cette décomposition peut être contrée (dans ce cas, l'énergie d'activation requise augmente) par une dilution dans un gaz inerte approprié, en général de l'azote. Le gaz inerte doit exercer une pression suffisante dans le réservoir. On peut trouver dans les références [4, 8, 10, 13, 15], les abaques permettant de déterminer cette pression adéquate d'inertage. Un inertage suffisant peut constituer une protection suffisante contre la décomposition pour la plupart des sources d'ignition, sauf pour le feu, les surfaces chaudes et les flammes [4].

1.4.3 Réactions exothermiques

La polymérisation de l'oxyde d'éthylène est initiée thermiquement à partir de 100 °C [14,22]. En présence d'acides ou de bases, la réaction démarrera déjà à température ambiante. La rouille catalyse également la réaction de polymérisation. Les polymères peuvent se déposer et bloquer les tuyauteries. Une fois chauffé et polymérisé, l'oxyde d'éthylène peut après refroidissement continuer à polymériser. Cette polymérisation ne peut pas être inhibée [10].

Des réactions très exothermiques et auto-accélérées se produisent entre l'oxyde d'éthylène et les oxydants, les acides, les bases et les liaisons acétyléniques du cuivre [22]. Les substances catalysant ces réactions et la polymérisation sont les oxydes et les chlorures de fer et d'aluminium, les métaux alcalins, les bases et les acides, les amines et l'ammoniac [10]. Ces réactions exothermiques peuvent libérer des vapeurs d'oxyde d'éthylène qui peuvent ensuite se décomposer de manière explosive.

La réaction avec l'eau conduisant à la formation d'éthylène-glycol est lente à température ambiante et en l'absence de catalyseurs. En eau douce, la réaction a un temps de demi-vie de 12 à 14 jours pour un pH 5-7 [4]. Au-delà de 50 °C, la réaction, même en l'absence de catalyseur, peut s'auto-accélérer [4,22].

Dans certains cas, le danger d'une réaction d'emballement peut provenir des produits de réaction de l'oxyde d'éthylène. C'est, par exemple, le cas des polyéthers. Ceux-ci résultent d'une polymérisation entre l'oxyde d'éthylène et des alcools. De par la présence de la liaison éther dans le polymère, ceux-ci sont donc thermiquement instables et la température de décomposition de ces produits se situe entre 150 et 350°C. Lors de telles réactions de polymérisation, la décomposition d'un polyéther peut donner lieu à la première réaction incontrôlée apportant les calories nécessaires à la décomposition de l'oxyde d'éthylène.

1.4.4 Risques pour la santé

Qu'il soit sous forme gazeuse ou liquide, l'oxyde d'éthylène est toxique.

L'oxyde d'éthylène est très irritant pour la peau et les yeux. En cas de contact, des cloques ou des suppurations peuvent apparaître après quelques heures. De plus, l'oxyde d'éthylène infiltre facilement la plupart des vêtements, qu'ils soient en cuir ou en certains types de caoutchouc comme le néoprène, le caoutchouc nitrile ou naturel ([4],[8]). Qui plus est, l'oxyde d'éthylène liquide a un effet glacé suite à l'évaporation. L'oxyde d'éthylène agit sur le système nerveux central et l'inhalation de concentrations élevées (à partir de 1000 ppm [3]) conduit à des maux de tête, des vertiges, des nausées et des problèmes d'équilibre. Un œdème pulmonaire peut se développer dans les 48 heures et conduire à une issue fatale.

La limite de perception olfactive de l'oxyde d'éthylène se situe autour de 500-700 ppm ([4], [15]). Après une inhalation prolongée, apparaît une accoutumance à l'odeur.

La valeur IDLH (Immediate Dangerous to Life and Health) est fixée à 800 ppm [8]. La "Maximum Exposure Limit" comme définie par l'HSE (UK) est fixée à 5 ppm (10 mg/m³) pour une exposition de longue durée. Cette valeur s'exprime en tant que TWA (Time Weighted Average) sur une durée de 8 heures, avec comme valeur guide 15 ppm (15 minutes TWA) pour une exposition de courte durée.

En Belgique, la valeur limite de 1 ppm est d'application (Annexe II du Titre II, Chapitre IIbis du RGPT où sont fixées les valeurs limites d'exposition aux agents chimiques).

Pour les effets à long terme, l'oxyde d'éthylène est considéré comme mutagène et cancérigène.

1.4.5 Dangers liés spécifiquement aux systèmes d'isolation

La conception et les propriétés des systèmes d'isolation utilisés pour de l'oxyde d'éthylène doivent satisfaire à toute une série de conditions. Les principales conditions auxquelles les systèmes d'isolation doivent satisfaire sont:

1. Résistance au feu

On doit s'assurer que la température du côté intérieur des tuyauteries ou appareils reste inférieure à la température de décomposition de l'oxyde d'éthylène lors d'un incendie.

C'est pourquoi il est souhaité que l'isolation utilisée possède une résistance au feu variant entre 0,5 et 2 heures de sorte que la température de l'oxyde d'éthylène reste environ 100°C en dessous de la température de décomposition. La laine de roche procure une bonne résistance au feu.

2. Chimiquement inerte vis à vis de l'oxyde d'éthylène

L'isolation ne peut pas réagir avec l'oxyde d'éthylène et ne doit pas non plus être à l'origine d'une diminution de la température d'autoinflammation de l'oxyde d'éthylène dans l'air. C'est pourquoi aucun oxyde réactif tels que les oxydes de magnésium ou de fer ne peuvent être présents dans l'isolation.

3. Imperméabilité

Si l'isolation est perméable pour des matériaux organiques ou l'eau, il est possible que la température d'autoinflammation de ces contaminants descende jusqu'à 70°C. A cause de cette autoignition, la température dans l'isolation peut atteindre plus de 600°C, de sorte que la surface métallique en contact avec l'oxyde d'éthylène puisse se trouver à une température supérieure à la température de décomposition. Les matériaux d'isolation comme les silicates de magnésium et de calcium, la laine de roche et l'asbeste sont poreux et absorbent facilement l'eau, de sorte que des réactions exothermiques peuvent aussi être initiées. Ces matériaux ne sont donc pas appropriés. On doit donc s'assurer que l'on a un matériau d'isolation avec une faible surface spécifique, comme une isolation à cellule fermée, non poreuse (par ex. mousse de verre (foam glass) ou verre cellulaire). ATTENTION: du verre cellulaire n'est pas de la laine de verre. La laine de verre ne peut pas être utilisée pour l'oxyde d'éthylène).

4. Protection contre la corrosion

Les tuyauteries et les appareils doivent être protégés contre la corrosion externe par une peinture résistant à la corrosion et un pare vapeur contre l'infiltration d'eau. C'est surtout important à basses températures. A côté de cela, l'isolation et les pare vapeurs ne peuvent pas contenir de chlorures ou de halides, car ceux-ci engendrent du stress corrosion cracking avec des aciers inoxydables.

Comme protection contre la corrosion, les systèmes d'isolation sont entourés de manteaux métalliques. L'acier galvanisé, inoxydable ou le fer blanc sont adaptés pour cela. Les manteaux d'aluminium ne sont pas appropriés car ces derniers ont une faible résistance au feu et il peut y avoir une réaction chimique avec l'acier rouillé s'il est soumis à un feu.

5. Empêcher la condensation

Si de l'oxyde d'éthylène refroidi est stocké, l'isolation doit également être adaptée au froid. Pour ce faire, une structure fermée avec un pare vapeur est recommandée afin d'éviter la condensation sous l'isolation.

Ces conditions donnent lieu à des critères contradictoires et on doit donc opter pour un compromis afin de satisfaire au mieux à toutes ces conditions [4, 7, 8, 29].

1.4.6 Classification

Suivant l'AR du 11 janvier 1993 réglementant la classification, l'emballage et l'étiquetage des préparations dangereuses en vue de leur mise sur le marché ou de leur emploi (MB. 17-5-1993), la classification de l'oxyde d'éthylène est la suivante:

F+, R12: extrêmement inflammable.

Carcinogène Cat. 2, R45: Peut causer le cancer.

Mutagène Cat. 2, R46: Peut causer des altérations génétiques héréditaires.

T, R23: toxique par inhalation.

Xi, R36/37/38: irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

S53-45

Pour le zonage, l'OE est un gaz du groupe IIB, classe de température T2.

Code IMDG, classe 2, UN No. 1040

RID/ADR, classe 2, nombre 3 ct, numéro d'identification du danger 236 (gaz liquéfié, facilement inflammable, toxique).

2 Application de la check-list

Cette check-list est une analyse PLANOP (PLANOP version 1.1.) de quelques installations typiques pour le traitement d'oxyde d'éthylène. PLANOP est une technique d'analyse des risques qui a été développée au sein de la Division du contrôle des risques chimiques et est décrite dans la note d'information CRC/IN/012-F "PLANOP".

Les installations ont été divisées en sections et sous-systèmes. Pour chaque sous-système, les différentes sources de causes et étapes de libération doivent être traitées. Pour chacune de ces sources de causes et étapes de libération, sont données des mesures typiques pour limiter le risque à un niveau acceptable.

En règle générale, les mesures qui ne sont pas présentes ou les critères auxquels il n'est pas satisfait, sont considérés comme des manquements. Il est dérogé à cette règle si la présence d'une mesure est compensée par une ou plusieurs mesures alternatives (reprises oui ou non dans la check-list) assurant un niveau équivalent de réduction du risque.

Une série d'aspects généraux liés à la sécurité sont traités au niveau de chaque installation dans son ensemble via les points d'attention pour installations.

Après l'application de la check-list, l'(les) inspecteur(s) rédige(nt) un rapport reprenant les manquements constatés. Il est convenu d'une échéance pour laquelle l'entreprise établira un plan d'actions pour corriger les manquements constatés. L'exécution de ce plan d'actions sera bien entendu également suivie par les inspecteurs.

Si le nombre et la nature des remarques permettent de fixer les actions correctives directement après l'application de la check-list, aucun rapport avec des manquements ne sera envoyé, mais immédiatement une confirmation des actions convenues.

Références

- [1]. **Chemical Process Safety: Fundamentals with applications**, D. A. Crowl, J.F. Louvar, Prentice Hall, p. 393.
- [2]. **Ethylene oxide in the safety spotlight**, Chemical Engineering, *december 1992*, p. 37-38.
- [3]. **Oxide d'éthylène: fiche toxicologique n°70**, Hygiène et sécurité du travail INRS, 1992.
- [4]. **Ethylene oxide: Guidelines for bulk handling**, Chemical Industries Association, 1996.
- [5]. **Responsible Care Report 1998: Plant safety and hazard control**, www.basf.de, 1998.
- [6]. **Guidelines for safe storage and handling of reactive materials**, CCPS, 1995, p. 229 - 234.
- [7]. **Äthylenoxid: Eigenschaften, Lagerung, Transport, Verarbeitung**, BASF.
- [8]. **Ethylene Oxide User's Guide**, Celanese Ltd., The Dow Chemical Company, Shell Chemical Company, Sunoco Inc. and Equistar Chemicals LP., <http://www.ethyleneoxide.com>, Aug. 1999.
- [9]. **Ethylenoxid-Reindestillation: Durch eine ganzheitliche Betrachtungsweise zu einem integrierten Verfahrens- und Sicherheitskonzept**, Bernd Bessling, Ulrich Löffler und Axel Polt, Chemie Ingenieur Technik (67), *Dez. 1995*, p. 1614 - 1618.
- [10]. **Ethylenoxid: Merkblatt M 045**, Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie, 1985.
- [11]. **Anlage 1 zu TRB 610**, *Feb. 1997*.
- [12]. **International Chemical Safety Cards: Ethylene Oxide**, International Programme on Chemical Safety & the Commission of the European Communities, 1993.
- [13]. **Ethylene Oxide**, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A10, 1997, p. 117 - 135.
- [14]. **Loss Prevention in the chemical Industry**, F. P. Lees, 1980, 11.18.7, 13.9.9., 22.20.3, 21.12.8, table 22.7.
- [15]. **Guidelines for the distribution of ethylene oxide, CEFIC Ethylene Oxide and Derivatives Sector Group, Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique.**

- [16]. **Verslag betreffende de ontploffing bij “BP Chemicals”**, Technische inspectie Directie Antwerpen Noord, 1987.
- [17]. **Explosion at the BASF Antwerp ethylene oxide / glycol plant**, Loss Prevention Bulletin 100.
- [18]. **Lessons learned from the ethylene oxide explosion at Seadrift, Texas**, Viera, Simpson and Ream, Union Carbide Corporation, Chemical Engineering Progress, *Aug. 1993*, p. 66 - 75.
- [19]. **Thermal stability and deflagration of ethylene oxide**, L. G. Britton, Union Carbide Corporation, Plant/Operations Progress, Vol. 9 N° 2, *Apr. 1990*, p. 75 - 85.
- [20]. **Safe Storage of Dilute Ethylene Oxide Mixtures in Water**, James S. Curtis, Hoechst Celanese Chemical Group, Plant/Operations Progress, Vol. 9 N° 2, *Apr. 1990*.
- [21]. **Case History of an ethylene tank car explosion**, R. G. Vanderwater, Shell Oil Co., Chemical Engineering Progress, *Dec. 1989*, p. 16 - 20
- [22]. **Code of practice: Ethylenoxide**, BP Chemicals, 1993.
- [23]. **Bretherick’s Handbook of Reactive Chemical Hazards**, 5th Edition, 1995, p. 313 - 319.
- [24]. **Fires and explosions of hydrocarbon oxidation plants**, Trevor A. Kletz, Plant/Operations Progress, Vol. 7 N° 4, *Oct. 1988*, p. 226 - 230.
- [25]. **The Accident Database CD-ROM**, The Institution of Chemical Engineers, 1991.
- [26]. **Safety of ethoxylation reactions**, Jean-Louis Gustin, Hazards XV: The process, its safety and the environment - getting it right!, Institution of Chemical Engineers Symposium Series N° 147, 2000, p. 251 - 263.
- [27]. **NFPA 58: Standard for the Storage and Handling of Liquefied Petroleum Gases**, Edition 1989.
- [28]. **The Storage of LPG at fixed installations, HS(G) 34**, Health and Safety Executive (HSE), 1987.
- [29]. **Bulk Storage of Ethylene Oxide**, BP Chemicals Limited, november 1995.
- [30]. **Technische Regeln zur Druckbehälterordnung, Druckbehälter Aufstellung von Druckbehältern zum Lagern von Gasen.**
- [31]. **AR du 13 juin 1999 portant exécution de la directive du Parlement européen et du Conseil de l’Union européenne du 29 mai 1997 relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les équipements sous pression.**

*Cette check-list est un document de la
Division du contrôle des risques chimiques
Direction Générale Contrôle du Bien-être au travail
SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale
crc@meta.fgov.be*

*Rédaction finale: ir. Peter Vansina
Auteur: ir. Martine Mortier
Traduction: ir. Brigitte Gielens, ir. Isabelle Rase*

*Cette check-list est disponible via le site web du SPF Emploi, Travail et Concertation Sociale
(www.meta.fgov.be)*


Annexe 1: Analyse PLANOP des installations

Table des matières
Check-list: Check-list oxyde d'éthylène



Division du contrôle des risques
chimiques

Stockage et (dé)chargement	1
<i>Stockage</i>	3
Réservoir de stockage	3
<i>(Dé)chargement</i>	24
(Dé)chargement de camions ou wagons-citernes	24
<i>Tuyauteries</i>	37
Tuyauterie	37
Pompe	48
Production/Traitement	53
<i>Utilisateurs d'oxyde d'éthylène</i>	54
Echangeur de chaleur	54
Vaporisateur	58
Réacteur	63
Tour distillation, stripper, absorbeur, scrubber	72

<h1>Installation</h1> <h2>Stockage et (dé)chargement</h2>	
	Division du contrôle des risques chimiques

1. Description

Chaque réservoir pour une grande quantité d'oxyde d'éthylène.

2. Sections et sous-systèmes

Stockage

Réservoir de stockage

(Dé)chargement

(Dé)chargement de camions ou wagons-citernes

Tuyauteries

Tuyauterie

Pompe

3. Points d'attention

Implantation

La distance par rapport aux installations suivantes est suffisamment grande pour éviter les effets domino:

- chaque propriété voisine
- réservoirs avec des liquides ou des gaz inflammables
- stations de (dé)chargement
- installations où l'on travaille avec des produits inflammables
- structures élevées et fragiles (hautes cheminées, câbles haute tension)

Déterminées par une étude de risques ou suivant un code reconnu (par ex. annexe 2)

Comme base pour déterminer les distances de sécurité, il est fait référence aux codes pour le stockage de GPL.

Réf. [27], [28]

Eclairage et éclairage de secours

- Au niveau des postes de (dé)chargement
- Sûr du point de vue explosion ou situé en dehors de la zone d'explosion

Contrôle de l'accès

Clôture autour de l'entreprise

- suffisamment élevée (2m)
 - indication de l'interdiction d'accès
 - portes et portails non contrôlés fermés à clé
- Chaque visiteur doit s'annoncer.

Accessibilité pour l'intervention

Accès aux réservoirs de stockage et aux stations de (dé)chargement:

- déterminé en concertation avec les pompiers
- via 2 directions différentes (afin d'assurer l'accès pour différentes directions du vent)
- suffisamment large pour permettre l'accès aux véhicules d'intervention
- 6 m pour une circulation dans les 2 sens ou 4 m pour une voie à sens unique
- aucun cul de sac non signalé (si c'est inévitable, possibilité de faire demi-tour au bout)
- une hauteur libre d'au-moins 4,2 m (par ex. en-dessous des piperacks).

Une indication de la direction du vent est visible à partir de l'installation de (dé)chargement et du lieu de stockage.

L'intervention et l'évacuation ont lieu perpendiculairement à la direction du vent.

Signalisation des vannes

Indication de:

- la position
- éventuellement: la fonction

Signalisation des tuyauteries

Indication de :

- la direction du flux
- la substance présente

Signalisation des réservoirs

Indication sur chaque réservoir de:

- le numéro du réservoir
- le nom du liquide stocké
- les symboles de danger
- la capacité

Protection collective anti-chute lors de l'accès aux camions-(wagons-)citernes

Les plateformes de (dé)chargement sont équipées de protection collective:

- un escalier rabattable pour accéder au camion-(wagon-)citerne;
- garde-corps ou grille pour éviter de tomber du camion-(wagon-)citerne;
- la zone protégée comprend tous les points de connexion au-dessus du camion-(wagon-)citerne.

En cas d'absence de protection collective, toutes les manipulations au-dessus du camion-(wagon-)citerne ont lieu avec une protection anti-chute.

Arrêteurs de flamme

Toutes les tuyauteries contenant de l'oxyde d'éthylène sous forme de vapeurs qui aboutissent à l'air libre (par ex. au niveau d'une torchère) doivent être équipées d'arrêteurs de flamme.

Ces arrêteurs de flamme doivent être testés pour leur résistance aux flammes de décomposition de l'oxyde d'éthylène.

Les arrêteurs de flamme normaux ne sont pas testés dans ce sens.

Ces derniers doivent pas contre être inspectés à cause des éventuels bouchages dus à la polymérisation.

Réf. [8], [10]

Construction des réservoirs et des tuyauteries


La construction a eu lieu suivant un standard de construction.

Les réservoirs et accessoires mis en service après le 29/5/2002 doivent disposer d'un marquage CE et d'une déclaration CE de conformité, conformément à la directive équipements sous pression.

Réf. [31]

Zonage

- Actuel (datant d'après les dernières adaptations)
- Signé par l'inspection technique
- Rapport de contrôle de l'installation électrique par un organisme agréé (min. tous les 5 ans)

<p>Sous-système</p> <p>Réservoir de stockage</p>	
	<p>Division du contrôle des risques chimiques</p>

1. Description sous-système

Installation: Stockage et (dé)chargement

Section: Stockage

Chaque réservoir pour une grande quantité d'oxyde d'éthylène.

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition d'oxyde d'éthylène
- Dilatation thermique du liquide emprisonné
- Explosion interne
- Feu externe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

- Impact de véhicules
- Affaissement

Ouvertures dans l'enveloppe

Ouvertures temporaires vers l'atmosphère

- Point de prise d'échantillon

Liste des étapes de libération:

Libération

- Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Propagation

- Formation d'un nuage explosif
- Propagation de la fuite liquide

Impact

- Ignition
- Feu

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Température élevée (M1)

OU C1.1 Production de chaleur due à l'autopolymérisation (M2;M3)

OU C1.1.1 Initiation par des contaminations

OU C1.1.1.1 Contamination à partir du système d'inertage (M4;M5;M6)

OU C1.1.1.2 Rouille (M7)

OU C1.1.1.3 Impuretés restées après nettoyage (M8)

OU C1.1.1.4 Acétylides de métal (M18)

OU C1.1.1.5 Contaminations dans l'oxyde d'éthylène livré

OU C1.1.1.5.1 Déchargement d'oxyde d'éthylène en polymérisation (M9)

OU C1.1.1.5.2 Contaminations présentes dans le récipient de transport (M10)

OU C1.1.1.5.3 Contaminations dans la liaison temporaire de (dé)chargement (M11;M12)

OU C1.1.1.5.4 Déchargement d'un autre produit (M13)

OU C1.1.2 Initiation par une source de chaleur externe

C1.1.2.1 Feu externe

Les causes d'un feu externe et les mesures de prévention qui en découlent sont traitées dans "feu externe" comme source de cause qui exerce des tensions sur l'enveloppe

C1.1.2.2 Feu dans l'isolation (M17)

OU C1.2 Production de chaleur suite à une réaction avec des substances non désirées

OU C1.2.1 Retour de flux provenant de l'utilisateur (par ex. réacteur ou équip. procédé) (M15;M16)

OU C1.2.2 Réaction de l'oxyde d'éthylène avec eau sous-terrainne (M14)

Etapes de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Mesure de la température de stockage

Dans les grands réservoirs (surtout les réservoirs verticaux), des mesures de température peuvent être disposées à différentes hauteurs.

Exécution:

- la mesure de température a lieu dans la phase liquide.

- 2 mesures indépendantes: une comme indication et une pour l'alarme de haute température

- pour les grands réservoirs de stockage et les réservoirs verticaux : plusieurs mesures de température à différentes hauteurs (mauvais mélange).

Réf. [4], [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Température élevée

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

Réf. [4], [29]

Fiabilité

Est reprise dans un programme d'inspection périodique.

M2 Vitesse d'augmentation de la température

Mesure de la vitesse d'augmentation de la température avec alarme et action. Un changement dans la vitesse d'augmentation de la température indique que la réaction de contamination devient plus intense et indique quand le plan d'urgence doit être activé.

Réf. [4], [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Production de chaleur due à l'autopolymérisation

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

Ref. [4], [29]

M3 Stockage réfrigéré

Avantages d'un stockage réfrigéré:

- diminution de la probabilité de polymérisation de l'oxyde d'éthylène
- moins de vapeur d'oxyde d'éthylène en cas de fuite
- nécessite une pression d'inertage plus faible
- ralentit la réaction en cas de contamination. On a donc plus de temps pour intervenir.

Le mieux est de refroidir via un refroidissement externe:

- faible probabilité de contamination en cas de fuites
- refroidissement plus efficace en cas de position basse de la quantité de stockage

Température de stockage : entre -5°C et -15°C. A des températures plus faibles, des polymères dissous vont se déposer. Des températures plus élevées exigent une pression d'inertage plus élevée.

Réf. [4], [8], [22], [26]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Production de chaleur due à l'autopolymérisation

M4 Système d'azote dédié

L'azote est uniquement utilisé pour l'inertage de l'oxyde d'éthylène et n'est pas utilisé pour des applications avec d'autres substances. Ceci peut être réalisé à l'aide d'une tuyauterie séparée pour l'utilisation avec l'oxyde d'éthylène ou à l'aide d'azote provenant de bouteilles à haute pression.

Réf. [8], [22]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Contamination à partir du système d'inertage

M5 Azote exempt de toute impureté

Impuretés permises:

- oxygène (O₂) maximum 20 ppm
- eau (H₂O) maximum 5 ppm

Les quantités d'impuretés sont contrôlées via les spécifications ou par des analyseurs sur le système d'inertage.

Réf. [8], [15]

Couche: Contrôle

Type: Procédurieriel

Influence sur cause: Contamination à partir du système d'inertage

M6 Protection anti-retour dans le système d'inertage

Si l'on ne dispose pas d'un système d'azote dédié, on doit éviter que:

- d'autres substances chimiques soient introduites avec l'azote et n'aboutissent dans les appareils où se trouve de l'oxyde d'éthylène;
- de l'oxyde d'éthylène ne soit amené avec l'azote dans d'autres appareils de procédé.

Exécution:

- protection anti-retour au niveau de chaque utilisateur du système d'inertage
- protection anti-retour constituée:
 - d'un double système "block and bleed" activé par une faible différence de pression sur les vannes (un clapet anti-retour est insuffisant)
 - réservoirs de knock-out sur l'alimentation en azote, équipés de mesures de niveaux et une alarme de niveau haut ou une alarme indépendante de basse pression avec vanne d'urgence

Réf. [4], [7], [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Contamination à partir du système d'inertage

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

M7 Enveloppe en matériau résistant à la corrosion

Matériaux de construction:

- acier nettoyé en profondeur
- l'acier inoxydable est préférable si:
 - longs temps de séjour
 - $T > 50^{\circ}\text{C}$
 - mélanges corrosifs tels que eau et oxyde d'éthylène
 - tuyauteries complexes difficiles à nettoyer
 - fines tuyauteries d'instrumentation
- passivation si l'on utilise du "mild steel".

Réf. [4], [7], [8], [10], [22], [23], [26]

Couche: Enveloppe

Type: Passives

Influence sur cause: Rouille

M8 Nettoyage et séchage approfondis avant mise en service.

Après ouverture et/ou inspection, l'équipement doit être nettoyé avec soin de sorte que rien ne subsiste (surtout aucune humidité).

La nécessité d'avoir un nettoyage approfondi est reprise dans la procédure de mise en service.

La manière dont le nettoyage doit avoir lieu est reprise dans une instruction.

Réf. [4], [6], [8], [16]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Impuretés restées après nettoyage

M9 Contrôle de la P et la T dans le récipient de transport avant déchargement

Repris dans la procédure de déchargement

Les valeurs de la pression et de la température sont comparées avec celles lors du chargement de l'oxyde d'éthylène.

Réf. [4]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Déchargement d'oxyde d'éthylène en polymérisation

M10 Camions ou wagons-citernes exclusivement pour l'oxyde d'éthylène

Présence du certificat ADR.

Ref. [7], [8], [15]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Contaminations présentes dans le récipient de transport

M11 Système de rangement pour les flexibles

Lors de l'utilisation de flexibles, il faut s'assurer qu'il n'y a pas de tensions supplémentaires dans le flexible, ni que des substances étrangères n'aboutissent dans le tuyau. Si les flexibles sont suspendus sur toute leur longueur, cela introduit des tensions de traction supplémentaires dans le flexible. La manière de ranger est reprise dans la procédure de (dé)chargement.

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Contaminations dans la liaison temporaire de (dé)chargement

M12 Rincer la liaison de transfert avec de l'azote avant début du transfert

D'abord rincer avec de l'azote pour chasser l'air et après mettre sous pression afin de réaliser un test d'étanchéité.

Repris dans la procédure de (dé)chargement.

Réf. [4], [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Contaminations dans la liaison temporaire de (dé)chargement

M13 Raccords exclusifs pour l'oxyde d'éthylène

Raccords protégés contre une connexion erronée (autres produits) ou utiliser d'autres raccords que ceux utilisés normalement dans l'entreprise.

Réf. [4], [15]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Déchargement d'un autre produit

M14 Réservoir de stockage à double enveloppe

L'espace entre les 2 parois est rempli d'azote et il y a une détection de fuites.

Prévoir une possibilité de drainage.

Réf. [4]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Réaction de l'oxyde d'éthylène avec eau sous-terrain

M15 Pression de stockage supérieure à la pression de soutirage

La pression dans le réservoir de stockage doit être plus élevée que la pression de soutirage. Il est meilleur de prévoir un réservoir intermédiaire entre le réservoir de stockage et le réacteur. Dans ce réservoir intermédiaire, la pression doit être plus faible que dans le réservoir de stockage. La pression dans le réacteur peut par contre être plus élevée que dans le réservoir intermédiaire. Ces mesures n'excluent pas une protection anti-retour.

Réf. [10], [26]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Retour de flux provenant de l'utilisateur (par ex. réacteur ou équip. procédé)

M16 Protection anti-retour à partir du réacteur

Les catalyseurs des réacteurs d'oxyde d'éthylène peuvent initier la polymérisation de l'oxyde d'éthylène s'ils refluent vers les réservoirs de stockage.

Il faut également éviter la contamination d'un utilisateur à l'autre: c'est principalement ainsi lorsqu'une tuyauterie commune ou une ligne en boucle sert plusieurs utilisateurs.

L'alimentation de l'oxyde d'éthylène dans la phase gazeuse diminue la probabilité de contamination, mais n'exclut pas une protection anti-retour.

Activée par:

- faible différence de pression entre le réservoir de stockage d'oxyde d'éthylène et la ligne d'alimentation
- faible différence de pression entre la ligne d'alimentation et l'utilisateur (réacteur)

Exécution

- un clapet anti-retour est insuffisant
- 2 vannes d'arrêt avec une évacuation entre (pour l'oxyde d'éthylène) ou avec un soufflage (pour l'azote)

Réf. [4], [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Retour de flux provenant de l'utilisateur (par ex. réacteur ou équip. procédé)

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

Pour les protections anti-retour, il est recommandé d'utiliser de l'acier inoxydable pour les lignes d'impulsion.

Pour la mesure de la pression, on ne peut pas utiliser de manomètres remplis de mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielle avec un double diaphragme.

Réf. [4], [29]

M17 Systèmes appropriés d'isolation à la chaleur

Les systèmes d'isolation utilisés pour l'oxyde d'éthylène doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- résistance au feu suffisamment grande;
 - isolation au froid suffisante;
 - chimiquement inerte vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène;
 - imperméable (pas d'isolation poreuse, avec une grande surface spécifique);
 - protection contre la corrosion sous l'isolation;
 - le manteau métallique autour de l'isolation doit avoir une résistance au feu et à la corrosion suffisante.
- Une description plus détaillée est reprise dans la partie 1 'Propriétés de l'oxyde d'éthylène'.

Exécution:

- mousse de verre (foam glass) avec une structure cellulaire fermée
- sous l'isolation: une couche de peinture résistant à la corrosion ou de l'acier inoxydable
- manteau métallique: acier galvanisé, acier inoxydable, fer blanc

A éviter:

- manteau en aluminium, car faible résistance au feu et réaction thermique possible avec acier rouillé en cas de feu
- laine de verre
- laine minérale, amiante, silicate de magnésium et calcium: absorbe l'eau de l'environnement, qui engendre de la corrosion externe sous l'isolation;
- isolation contenant des oxydes réactifs comme les oxydes de magnésium et de fer
- isolation contenant des chlorures ou des halides, car ces derniers engendrent du stress corrosion cracking dans l'acier inoxydable

Réf. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu dans l'isolation

M18 Eviter les métaux pouvant former des acétylides

Lorsque l'oxyde d'éthylène peut contenir des traces d'acétylène (par ex. oxyde d'éthylène fabriqué à base d'acétylène), il faut éviter les métaux qui peuvent former des acétylides de métal, comme matériau de construction, dans les joints, l'outillage ou dans l'instrumentation. Ces acétylides peuvent décomposer explosivement les vapeurs d'oxyde d'éthylène.

Les métaux possibles sont:

- cuivre et alliages avec plus de 65% de cuivre
- argent
- magnésium
- mercure.

Réf. [4], [8], [10]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Acétylides de métal

Influence sur une mesure

M19 Contrôle de la vidange de la décharge de la protection anti-retour

La décharge entre les 2 vannes d'arrêt de la protection anti-retour doit être contrôlée en ce qui concerne la présence d'oxyde d'éthylène, afin d'éviter une décharge continue en cas de défaillance d'une vanne d'arrêt.

Exécution:

- via une détection gaz;
- via une mesure de débit;
- via un limiteur de débit qui mesure une augmentation du débit lors d'une percée.

Réf. [4], [29]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur mesure: Protection anti-retour à partir du réacteur

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

Les mesures de débit ont lieu de préférence sur base des effets coriolis ou vortex.

Réf. [4], [29]

M20 Contrôle du soufflage à l'azote

Entre les 2 vannes d'arrêt qui assurent la protection anti-retour, on peut prévoir un soufflage à l'azote, qui assure que l'oxyde d'éthylène est poussé vers les réacteurs. Il faut cependant toujours garantir que la pression dans le système d'azote est plus élevée que dans le système d'alimentation en oxyde d'éthylène et que dans les réacteurs auprès des utilisateurs.

Exécution :

- mesure en continu de la pression dans la ligne d'alimentation
- mesure en continu de la pression réacteur
- mesure en continu de la pression entre les 2 vannes d'arrêt
- mesure en continu de la pression d'alimentation en azote.

Réf. [4], [29]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur mesure: Protection anti-retour à partir du réacteur

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

La mesure de la pression ne peut pas se faire avec des manomètres remplis de mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire avec des cellules de pression différentielle avec un double diaphragme.

Réf. [4], [8], [29]

M21 Vidange de l'oxyde d'éthylène vers les utilisateurs

Il s'agit d'une action possible suite à une alarme qui signale une réaction.
Transformation de l'oxyde d'éthylène en glycoles.
Ce n'est possible qu'en cas de lente montée en température due à une réaction de contamination.
Réf. [8], [29]

Couche: Limitation des dommages *Type: Boucle de contrôle*

Influence sur mesure: Vitesse d'augmentation de la température

M22 Diminution de la pression dans le réservoir de stockage

Il s'agit d'une action possible suite à une alarme qui signale une réaction.
L'oxyde d'éthylène qui est sujet à une réaction de contamination est transféré vers un scrubber ou une torchère.
Cette solution est très efficace. La vaporisation de l'oxyde d'éthylène lors de cette procédure engendre un effet de refroidissement, à cause duquel la température dans le réservoir de stockage diminue et la réaction de contamination ralentit.
Réf. [8], [29]

Couche: Limitation des dommages *Type: Boucle de contrôle*

Influence sur mesure: Vitesse d'augmentation de la température

M23 Vidange du contenu du réservoir de stockage

Il s'agit d'une action possible suite à une alarme qui signale une réaction.
Vidanger l'oxyde d'éthylène dans un réservoir de recueil d'urgence où il est fortement dilué avec de l'eau. La concentration en oxyde d'éthylène doit être diminuée jusqu'à moins de 1 vol%.
Réf. [4], [8], [29]

Couche: Limitation des dommages *Type: Boucles de sécurité*

Influence sur mesure: Vitesse d'augmentation de la température

Bloquage de la vidange par des hydrates

Le tuyau de vidange d'urgence aboutit au-dessus du niveau de l'eau ou est rincé suffisamment avec l'eau
Pour éviter que le tuyau de vidange ne soit bloqué à cause de la formation d'hydrates.
A côté de cela, des rideaux d'eau doivent cependant assurer qu'aucune vapeur inflammable ne se propage.
Réf. [4]

Dilatation thermique du liquide emprisonné

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

ET C1 Le réservoir de stockage est surrempli (M2;M3;M4)

Surremplissage signifie: il y a trop d'oxyde d'éthylène présent, de sorte qu'en cas de dilatation thermique, l'espace libre sera complètement rempli (ou les gaz incondensables seront comprimés).

ET C2 Le réservoir de stockage est isolé

ET C3 Augmentation de la température

Etapas de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Soupape de sécurité

Une soupape de sécurité ne peut être acceptée en tant que mesure auprès d'une source de cause que s'il peut être démontré (à l'aide de calculs) que la décharge de pression est dimensionnée pour la source de cause concernée. Les calculs donnent:

- la capacité requise pour la source de cause concernée
- la capacité effective de la soupape de sécurité installée

Réf. [26]

Couche: Sécurité

Type: Décharge de pression

Liaison avec l'espace à protéger

La liaison avec l'espace à protéger est assurée:

- ou bien aucune vanne manuelle présente pour isoler la soupape de sécurité
- ou bien un système de clé qui garantit la position ouverte de la vanne manuelle.

Accumulation d'eau dans la ligne de décharge

L'accumulation d'eau est un problème:

- l'eau peut corroder la soupape
- la glace peut gêner le bon fonctionnement de la soupape de sécurité

Mesures:

- trou de drainage (pas dirigé vers le réservoir)
- protection contre la pluie.

Fiabilité

Les soupapes de sécurité sont reprises dans un programme d'inspection périodique.

Lieu de décharge

La décharge de pression aboutit à:

- un scrubber
- un réservoir d'eau
- une torchère

Bouchage

A cause de la tendance à polymériser de l'oxyde d'éthylène, les soupapes de sécurité peuvent rester bloquées sur leur siège.

L'oxyde d'éthylène peut également bloquer la tuyauterie de décharge.

Mesures:

- placement d'un disque de rupture sous la soupape de sécurité avec lecture d'un manomètre
- courte liaison par tuyauterie jusqu'à la soupape de sécurité où aucun oxyde d'éthylène ne peut rester
- flux continu d'azote sous la soupape de sécurité

Tuyauterie de décharge

- conçue de sorte qu'elle ne peut pas fléchir lors de la décharge
- en acier inoxydable
- équipée d'un flux d'azote pour éviter le retour d'air

Influence sur une cause

- M2 Espace libre suffisant pour décharger complètement le camion/wagon-citerne
On s'assure via la procédure de commande qu'il y a toujours suffisamment d'espace libre dans le réservoir de stockage pour décharger l'entièreté du camion/wagon-citerne.
Avant que le déchargement ne commence, on contrôle normalement encore une fois s'il y a suffisamment d'espace libre dans le réservoir à remplir. Ceci est repris dans la procédure de déchargement.

Couche: Procédé

Type: Procédurier

Influence sur cause: Le réservoir de stockage est surrempli

- M3 Mesure de niveau avec alarme

Le signal d'alarme est donné dans un lieu où des opérateurs sont présents.
La valeur d'alarme est fixée de manière à ce qu'il y ait encore suffisamment de temps pour intervenir.

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Le réservoir de stockage est surrempli

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.
Les mesures de niveau sont de préférence des cellules à pression différentielle du type "remote sealed", des tubes plongeurs "blubber" (purgés avec avec l'azote), ultrasons, mesures par radar ou radioactives, cellules de pesage
Réf. [4], [29]

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

- M4 Sécurité de surremplissage

Réglée à 0,78 kg d'oxyde d'éthylène par litre de capacité du réservoir (87,6%) en remplissage.
Stoppe automatiquement le remplissage.
Pour de grands réservoirs, la sécurité de surremplissage doit être exécutée en redondance.
Réf. [4], [7], [8], [10], [15], [30]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Le réservoir de stockage est surrempli

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.
Les mesures de niveau sont de préférence des cellules à pression différentielle du type remote sealed, des tubes plongeurs "blubber" (purgés avec avec l'azote), ultrasons, mesures par radar ou radioactives, cellules de pesage
Ref. [4], [29]

Explosion interne

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

ET O1 Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion (M1)

ET O2 Présence d'une source d'ignition (M2)

Etapas de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Inertage

Du gaz inerte doit toujours être présent aussi longtemps qu'il est possible d'être en présence de vapeur d'oxyde d'éthylène.

La régulation de la pression de gaz inerte dépend de la pression dans le réservoir de stockage et de la température de l'oxyde d'éthylène liquide. Ceci peut être déterminé à l'aide d'un diagramme.

L'azote est utilisé comme gaz inerte, pas du CO2 car ce dernier se dissout dans l'oxyde d'éthylène.

L'indication de la pression dans le réservoir de stockage donne une alarme en cas de faible pression (manque de gaz inerte) et en cas de pression élevée (défaut au système de décharge de pression)

Réf. [4], [6], [7], [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique.

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

La mesure de la pression ne peut pas se faire avec des manomètres remplis de mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire à l'aide de cellules de pression différentielle avec un double diaphragme.

Réf. [4], [8], [29]

M2 Eviter les métaux pouvant former des acétylides

Lorsque l'oxyde d'éthylène peut contenir des traces d'acétylène (par ex. oxyde d'éthylène fabriqué à base d'acétylène), il faut éviter les métaux qui peuvent former des acétylides de métal, comme matériau de construction, dans les joints, l'outillage ou dans l'instrumentation. Ces acétylides peuvent décomposer explosivement les vapeurs d'oxyde d'éthylène.

Les métaux possibles sont:

- cuivre et alliages avec plus de 65% de cuivre
- argent
- magnésium
- mercure.

Réf. [4], [8], [10]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Présence d'une source d'ignition

Feu externe

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Feu au niveau des pompes ou des compresseurs (M8)

Les pompes et les compresseurs sont des éléments sensibles pour les fuites.

C2 Matériau combustible présent autour du réservoir de stockage

OU C2.1 Déchets combustibles (M6)

OU C2.2 Herbes sèches, broussailles (M7)

C3 Feu de liquide accumulé sous le réservoir de stockage (M5)

C4 Feu du matériau d'isolation (M4)

Lorsque des liquides sont absorbés dans le matériau d'isolation, la température d'autoinflammation peut considérablement être diminuée. Ceci est dû à la grande surface de contact avec l'atmosphère qui est réalisée par absorption dans le matériau d'isolation.

ET C4.1 Fuite

ET C4.2 Absorption de la fuite liquide par l'isolation

Etapas de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Sprinklers

Servent au refroidissement, à la dilution ou à l'extinction de fuites/feux d'oxyde d'éthylène.

Il est préférable que cette eau soit récoltée dans un système de recueil d'eau séparé pour éviter que par échappement d'oxyde d'éthylène du mélange eau/oxyde d'éthylène, il ne se forme un mélange explosif dans l'égout.

Activés:

- à distance
- par les détecteurs incendie
- par une température élevée
- par la détection gaz

Débit:

-stockage: 8-10 l/min/m²

-pompes: 40 l/min/m²

Réf. [4], [15], [8]

Couche: Sécurité

Type: Systèmes d'extinction

Fiabilité

Le système est testé régulièrement. Ces tests sont repris dans un programme d'inspection.

M2 Réservoirs enterrés

Les réservoirs enterrés ne subiront aucun inconvénient d'un réchauffement externe: les autres mesures de prévention du réchauffement externe ne sont donc pas nécessaires.

Couche: Procédé

Type: Passives

M3 Soupape de sécurité

Une soupape de sécurité ne peut être acceptée en tant que mesure auprès d'une source de cause que s'il peut être démontré (à l'aide de calculs) que la décharge de pression est dimensionnée pour la source de cause concernée. Les calculs donnent:

- la capacité requise pour la source de cause concernée
- la capacité effective de la soupape de sécurité installée

Réf. [26]

Couche: Sécurité

Type: Décharge de pression

Points d'attention: voir source de cause Dilatation thermique du liquide emprisonné

Influence sur une cause

M4 Systèmes appropriés d'isolation à la chaleur

Les systèmes d'isolation utilisés pour l'oxyde d'éthylène doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- résistance au feu suffisamment grande;
 - isolation au froid suffisante;
 - chimiquement inerte vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène;
 - imperméable (pas d'isolation poreuse, avec une grande surface spécifique);
 - protection contre la corrosion sous l'isolation;
 - le manteau métallique autour de l'isolation doit avoir une résistance au feu et à la corrosion suffisante.
- Une description plus détaillée est reprise dans la partie 1 'Propriétés de l'oxyde d'éthylène'.

Exécution:

- mousse de verre (foam glass) avec une structure cellulaire fermée
- sous l'isolation: une couche de peinture résistant à la corrosion ou de l'acier inoxydable
- manteau métallique: acier galvanisé, acier inoxydable, fer blanc

A éviter:

- manteau en aluminium, car faible résistance au feu et réaction thermique possible avec acier rouillé en cas de feu
- laine de verre
- laine minérale, amiante, silicate de magnésium et calcium: absorbe l'eau de l'environnement, qui engendre de la corrosion externe sous l'isolation;
- isolation contenant des oxydes réactifs comme les oxydes de magnésium et de fer
- isolation contenant des chlorures ou des halides, car ces derniers engendrent du stress corrosion cracking dans l'acier inoxydable

Réf. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu du matériau d'isolation

M5 Le sol sous le réservoir de stockage est en pente

Réf. [4], [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu de liquide accumulé sous le réservoir de stockage

M6 Inspections périodiques sur la présence de déchets combustibles

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Déchets combustibles

M7 Absence de végétation combustible

Couche: Procédé

Type: Procédurier

Influence sur cause: Herbes sèches, broussailles

M8 Pompes et compresseurs à distance de sécurité du réservoir de stockage

Réf. [4], [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu au niveau des pompes ou des compresseurs

Impact de véhicules

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Impact

Causes:

Etapes de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Pas de circulation (int. ou ext.) dans le voisinage des réservoirs de stockage

Réf. [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Protection robuste

Réf. [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

M3 Limitation de la vitesse

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Affaissement

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Tensions complexes

Causes:

C1 Sol instable

OU C1.1 Remblais

Etapas de libération:

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Fondations stables

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Programme de mesures pour suivre l'affaissement

Couche: Sécurité

Type: Inspection &entretien

Point de prise d'échantillon

Ouvertures dans l'enveloppe

Ouvertures temporaires vers l'atmosphère

Description:

Fréquence d'utilisation: Lors de chaque prise d'échantillon

Causes:

OU C1 Ouverture accidentelle du point de prise d'échantillon (M1)

OU C2 Libération lors de la prise d'échantillon (M2;M3;M4)

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Eviter l'ouverture accidentelle des points de prise d'échantillon

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Ouverture accidentelle du point de prise d'échantillon

M2 Système fermé de prise d'échantillon

Réf. [8], [10]

Couche: Enveloppe

Type: Passives

Influence sur cause: Libération lors de la prise d'échantillon

M3 Procédure de prise d'échantillon

Décrit:

- les EPI à utiliser
- le transport des échantillons
- la méthode de travail correcte

Est présente au niveau du point de prise d'échantillon.

Les échantillons doivent être conservés dans le frigo avant qu'ils ne soient soumis à des tests.

Réf. [29]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Libération lors de la prise d'échantillon

M4 Système empêchant le débordement du récipient de prise d'échantillon

Réf. [8]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Libération lors de la prise d'échantillon

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

Rupture ou fuite au réservoir de stockage

Libération

Description:

Détails:

D1 Dans les tuyauteries raccordées (M2;M3;M4)

Mesures:

M1 Détection de gaz

Actions:

- donne une alarme en salle de contrôle
- ferme automatiquement les vannes commandées à distance
- stoppe automatiquement le (dé)chargement

Réf. [4]

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection

Localisation des points de mesure

- autour de la pompe
- près du sol

M2 Système d'isolation du réservoir de stockage

Activation:

- par arrêt d'urgence du (dé)chargement
- par arrêt d'urgence dans la salle de contrôle (ou autre lieu occupé en permanence)
- par système de détection

L'activation du système d'isolement active automatiquement l'arrêt des pompes et des compresseurs.

Réf. [4], [10], [27], [28]

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Influence sur détail: Dans les tuyauteries raccordées

Placement des vannes d'arrêt

Aussi près que possible du réservoir de stockage ou dans le réservoir de stockage

Résistance au feu des vannes d'arrêt

- démontrée à l'aide de certificats de test
- les joints entre le réservoir et les vannes sont résistants au feu.

Signalisation

La position des vannes (ouvert/fermé) est clairement indiquée.

Fiabilité

Le système d'isolement est repris dans un programme d'inspection

Position Fail safe des vannes d'arrêt

La position en cas de défaillance des vannes est fermée.

La vanne se ferme en cas de feu, par exemple par la fonte des tuyaux d'amenée d'air, la vanne se ferme.

M3 Clapet limiteur de débit dans la tuyauterie de vidange

Sur les tuyauteries sortantes. Il ne s'agit pas d'une alternative au système d'isolement à cause de la trop faible fiabilité.

Réf. [28]

Couche: Limitation des dommages

Type: Vannes automatiques

Influence sur détail: Dans les tuyauteries raccordées

Localisation

Le plus près possible contre le réservoir

Fiabilité

Repris dans un programme d'inspection

M4 Clapet anti-retour

Sur les tuyauteries entrantes. Il ne s'agit pas d'une alternative au système d'isolement du réservoir de stockage (à cause de la fiabilité insuffisante).

Réf. [4], [28]

Couche: Limitation des dommages

Type: Vannes automatiques

Influence sur détail: Dans les tuyauteries raccordées

Formation d'un nuage explosif

Propagation

Description:

Détails:

D1 Ventilation insuffisante (M1)

Mesures:

M1 Aucun ou usage limité de murs autour du réservoir

Un mur peut seulement être placé si ce dernier est nécessaire afin d'assurer la prévention incendie nécessaire ou une distance de séparation et ce uniquement sur un côté du réservoir. Dans ce cas, les murs doivent disposer de la résistance au feu nécessaire. Les murs n'entravent pas uniquement la ventilation mais peuvent également rendre difficile la fuite et la lutte incendie.

Réf. [27], [28]

Couche: Limitation des dommages

Type: Passives

Influence sur détail: Ventilation insuffisante

Propagation de la fuite liquide

Propagation

Description:

Détails:

Mesures:

- M1 Réservoir de stockage à double enveloppe
L'espace entre les 2 parois est rempli d'azote et il y a une détection de fuites.
Prévoir une possibilité de drainage.
Réf. [4]
Couche: Procédé *Type: Passives*
- M2 Encuvement
L'encuvement doit être suffisamment grand afin de récolter l'oxyde d'éthylène et l'eau d'extinction. Il faut au minimum prévoir une dilution à l'eau de 22:1 à 30:1. Si l'on a vraiment une très grosse fuite et que l'on ne peut pas garantir la dilution nécessaire, il faut alors étendre une couverture de mousse dans l'encuvement.
Réf. [4], [8], [14]
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
- M3 Elimination contrôlée de l'eau dans l'encuvement
L'évacuation de l'eau est toujours fermée en circonstances normales. La position fermée est contrôlée via des rondes d'inspection régulières. L'encuvement est vidé uniquement sous la surveillance d'un opérateur. Il existe une instruction écrite à ce sujet.
Réf. [4], [29]
Couche: Limitation des dommages *Type: Procédurier*
- M4 L'eau hors de l'encuvement est évacuée dans un système fermé
Des systèmes fermés sont par exemple un réseau séparé de tuyauterie, un camion-aspirateur.
Réf. [4], [29]
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*

Ignition

Impact

Description:

Détails:

- D1 Electricité statique (M2;M3)
- D2 Etincelles d'appareils électriques (M1;M4;M5)
- D3 Flamme nue (M6)

Mesures:

- M1 Revêtement de sol suffisamment conducteur
Suffisamment conducteur: béton non traité
Insuffisamment conducteur: asphalte, résines époxy
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
Influence sur détail: Etincelles d'appareils électriques
- M2 Port de chaussures antistatiques
- pour le personnel propre
- pour les tiers (par ex. les chauffeurs de camions-citernes)
Couche: Limitation des dommages *Type: Procédurier*
Influence sur détail: Electricité statique
- M3 Mise à la terre du réservoir de stockage
Résistance maximale de 10 ohm.
Réf. [4], [8], [29]
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
Influence sur détail: Electricité statique
Fiabilité
Repris dans un programme d'inspection
- M4 Installation électrique en exécution anti-explosion
Réf. [8], [10]
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
Influence sur détail: Etincelles d'appareils électriques
Plan de zonage pour le sous-système concerné
- approuvé par l'inspection technique
- actuel
Rapport de contrôle électrique pour le sous-système concerné
- basse tension tous les 5 ans, à moins qu'une autre fréquence ne soit mentionnée sur le dernier rapport de contrôle
- rapport de contrôle ne mentionne aucune infraction
- M5 Interdiction d'utiliser des appareils mobiles non anti-explosion
- moyens de communication
- radios
- lampes de poche
- GSM

- Indiquée sur place à l'aide de pictogrammes
- Indiquée à l'entrée du terrain
Couche: Limitation des dommages *Type: Procédurier*
Influence sur détail: Etincelles d'appareils électriques
- M6 Interdiction de fumer
- Indiquée sur place à l'aide de pictogrammes
- Indiquée à l'entrée du terrain
Couche: Limitation des dommages *Type: Procédurier*
Influence sur détail: Flamme nue

Impact

Description:

Détails:

Mesures:

M1 Systèmes fixes d'extinction

- système déluge
- monitors
- hydrants (dans les 50 m autour du risque de feu)

Couche: Limitation des dommages

Type: Systèmes d'extinction

Dimensionnement

Moyens de lutte contre le feu déterminés en collaboration avec les pompiers (rapport).

Réserves d'eau et/ou de mousse d'extinction

Réserves d'eau et/ou de mousse d'extinction:

- réserve d'eau suffisamment grande et/ou réserve naturelle (canal, fleuve,...)
- réserve suffisamment grande de mousse d'extinction
- point d'aspiration pour l'eau d'extinction est protégé contre la prise de débris
- point de raccordement pour bateau d'extinction
- contrôle régulier des réserves d'eau et de mousse d'extinction
- camions à poudre
- pompes de réserve, qui fonctionnent également en cas de panne de courant (diesel)

Protection des systèmes d'extinction

Protection des moyens d'extinction contre

- corrosion
 - protection cathodique
 - couche de peinture de protection
 - gel (sont enterrés assez profondément, chauffés, système sec,...)
 - contre les dégâts mécaniques du trafic routier
 - feu/explosion
 - station des pompiers, pompes d'eau d'extinction, ... sont:
 - situées en dehors de toute zone dangereuse
 - au min à 30 m du risque de feu le plus proche
 - placées dans un bâtiment résistant au feu et aux explosions
 - tuyauteries protégées contre les conséquences d'une explosion
- Le réseau d'eau d'extinction est constitué de boucle(s) et équipé de vannes de sectionnement.
Réf. [27], [28]

Inspection des moyens de lutte contre le feu

- suivant un programme d'inspection
- les inspections sont enregistrées
- le programme d'inspection comprend entre autres:
 - les pompes d'eau incendie (fonctionnement, réserve de diesel) (hebdomadaire)
 - installations de sprinklage/isolation résistant au feu (mensuel)
 - raccord pour bateau d'extinction opérationnel

Signalisation

- les tuyauteries du réseau incendie et les hydrants sont peints en rouge

M2 Extincteurs portables

Couche: Limitation des dommages

Type: Systèmes d'extinction

Localisation


- placés stratégiquement

Formation

Les travailleurs suivent un entraînement périodique à l'utilisation d'extincteurs portables.

Inspection et entretien

- Les extincteurs portables sont repris dans un programme d'inspection et d'entretien.
- contrôle visuel mensuel de leur présence et de leur bon état
 - contrôle annuel

<p>Sous-système</p> <p>(Dé)chargement de camions ou wagons-citernes</p>	 <p>Division du contrôle des risques chimiques</p>
---	---

1. Description sous-système

Installation: Stockage et (dé)chargement

Section: (Dé)chargement

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition d'oxyde d'éthylène
- Explosion interne
- Input de chaleur dû à un feu externe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

- Mouvement de véhicules raccordés

Ouvertures dans l'enveloppe

Ouvertures temporaires vers l'atmosphère

- Point de raccordement pour flexible ou bras de (dé)chargement

Points faibles

Éléments de l'enveloppe dans des matériaux plus faibles

- Flexibles

Liste des étapes de libération:

Libération

- Fuite ou rupture de la liaison temporaire

Propagation

- Propagation de la fuite liquide

Impact

- Ignition
- Feu
- Contact d'oxyde d'éthylène avec la peau ou les yeux

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Température élevée due à une autopolymérisation (M1)

OU C1.1 Initiation par des contaminations

OU C1.1.1 Camion-citerne utilisé pour un autre produit (M2)

Contient encore des restes de produit incompatible

OU C1.1.2 Encrassement ou eau dans les flexibles ou bras de (dé)chargement (M3;M4)

OU C1.2 Initiation par température élevée

C1.2.1 Feu externe

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Mesure de la température pendant le (dé)chargement

Donne une indication de l'occurrence ou non d'une réaction dans le camion-citerne. Est repris dans la procédure de (dé)chargement.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Température élevée due à une autopolymérisation

M2 Camions ou wagons-citernes exclusivement dédiés pour l'oxyde d'éthylène

Réf. [7], [8], [15]

Couche: Procédé

Type: Procédurieriel

Influence sur cause: Camion-citerne utilisé pour un autre produit

Fiabilité

Présence du certificat ADR

M3 Rincer la liaison de transfert avec de l'azote avant début du (dé)chargement

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf: [15], 46, 47, 63; [8], 9-10; [4], 29, 36

Couche: Procédé

Type: Procédurieriel

Influence sur cause: Encrassement ou eau dans les flexibles ou bras de (dé)chargement

M4 Système de rangement pour les flexibles

Lors de l'utilisation de flexibles, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas de tensions supplémentaires dans le tuyau, et qu'aucune substance étrangère ne s'y introduise. Si les flexibles sont suspendus sur leur longueur, cela introduit des tensions de traction supplémentaires dans le flexible.

La manière de les ranger est reprise dans la procédure de (dé)chargement.

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Encrassement ou eau dans les flexibles ou bras de (dé)chargement

Explosion interne

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions:

Causes:

ET C1 Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion (M1;M2;M3)
2,7% - 100%

ET C2 Source d'ignition interne (M4)

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Tester la concentration en oxygène avant chargement

La concentration en oxygène doit être inférieure à 0,3 vol %

Ceci est repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [15]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion

M2 Inertage

Du gaz inerte doit toujours être présent aussi longtemps qu'il y a une chance d'être en présence de vapeur d'oxyde d'éthylène.

Pression du gaz inerte à déterminer (par ex. à l'aide d'un diagramme) de sorte que l'on reste toujours en dehors du domaine d'explosion.

Réf. [4], [6], [7], [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion

M3 Rincer la liaison de transfert avec de l'azote avant début du transfert

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [4], [8], [15]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Vapeur d'oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion

M4 Mise à la terre du camion ou wagon-citerne

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [4], [8], [14], [15]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Source d'ignition interne

Input de chaleur dû à un feu externe

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Feu dans une installation voisine

C2 Feu dû à une fuite au camion/wagon-citerne (M2)

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Sprinklers

Servent au refroidissement, à la dilution ou à l'extinction de fuites/feux d'oxyde d'éthylène.

Il est préférable que cette eau soit récoltée dans un système de recueil d'eau séparé pour éviter que par échappement d'oxyde d'éthylène du mélange eau/oxyde d'éthylène, il ne se forme un mélange explosif dans l'égout.

Activés:

- à distance
- par les détecteurs incendie
- par une température élevée
- par la détection gaz

Débit:

-stockage: 8-10 l/min/m²

-pompes: 40 l/min/m²

Réf. [4], [15], [8]

Couche: Sécurité

Type: Systèmes d'extinction

Fiabilité

Le système est testé régulièrement. Ces tests sont repris dans un programme d'inspection.

Influence sur une cause

M2 Sol sous la poste de (dé)chargement en pente vers un recueillement

Les fuites d'oxyde d'éthylène doivent être recueillies, diluées en suffisance avec de l'eau et par après vidangées d'une manière sûre.

Sol revêtu de sorte qu'il n'y ait aucune fuite dans le sol et l'oxyde d'éthylène peut ainsi être nettoyé à l'eau.

Dilution à l'eau d'au moins: 22 /1 à 30/1 à l'air libre

Réf. [4], [10], [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu dû à une fuite au camion/wagon-citerne

Mouvement de véhicules raccordés

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Forces de traction

Causes:

C1 Accrochage du véhicule raccordé par un autre véhicule (M3;M4;M5)

C2 Départ du véhicule raccordé (M1;M2)

Etapas de libération:

Fuite ou rupture de la liaison temporaire

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Frein à main pendant les opérations de (dé)chargement

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Départ du véhicule raccordé

M2 Blocage des roues

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [4], [8]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Départ du véhicule raccordé

M3 Aucun trafic interne près des installations de (dé)chargement

Il doit y avoir une distance suffisante jusqu'à la route interne. De plus l'accès au poste de (dé)chargement doit être aisé et il doit y avoir suffisamment d'espace pour des manœuvres.

Réf. [4], [15]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Accrochage du véhicule raccordé par un autre véhicule

M4 Placement de barrages routiers et de panneaux d'avertissement provisoires

Des barrages et des panneaux d'avertissement servent à éviter qu'il n'y ait d'autre trafic à côté du poste de (dé)chargement pendant le (dé)chargement.

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [4], [15]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Accrochage du véhicule raccordé par un autre véhicule

M5 Mécanisme de déraillement

Mesure pour les wagons-citernes.

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

Influence sur cause: Accrochage du véhicule raccordé par un autre véhicule

Point de raccordement pour flexible ou bras de (dé)chargement

Ouvertures dans l'enveloppe

Ouvertures temporaires vers l'atmosphère

Description:

Fréquence d'utilisation:

Causes:

C1 Désaccoupler alors qu'il y a encore de l'OE présent dans la liaison temporaire

Étapes de libération:

Fuite ou rupture de la liaison temporaire

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Vider la liaison temporaire avant désaccouplement

Lorsque tout l'oxyde d'éthylène est (dé)chargé, les lignes doivent être soufflées avec de l'azote vers le réservoir de stockage. Le camion ou wagon-citerne vide doit également être mis sous pression d'azote.

Ensuite, l'azote dans ces lignes doit être ventilé vers un endroit sûr.

Repris dans la procédure de (dé)chargement.

Réf. [8], [15]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause:

Flexibles

Points faibles

Eléments de l'enveloppe dans des matériaux plus faibles

Description:

Nature du point faible: Sensible à l'usure

Causes:

C1 Attaque lorsqu'il n'est pas utilisé (M4)

C2 Usage fréquent

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Eviter les flexibles

Utiliser des bras de (dé)chargement à la place de flexibles.

Réf. [4], [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Test de pression à l'azote avant début du transfert

Repris dans la procédure de (dé)chargement

Réf. [4], [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Procédurier

M3 Tests hydrauliques de pression

Ces tests de pression sont repris dans un programme d'inspection périodique.

La fréquence est conforme aux instructions des fournisseurs (valeur indicative: tous les ans).

Réf. [8], [27]

Couche: Contrôle

Type: Inspection &entretien

Influence sur une cause

M4 Système de rangement pour flexibles

Lors de l'utilisation de flexibles, il faut s'assurer qu'il n'y ait pas de tensions supplémentaires dans le tuyau, et qu'aucune substance étrangère ne s'y introduise. Si les flexibles sont suspendus sur leur longueur, cela introduit des tensions de traction supplémentaires dans le flexible.

La manière de les ranger est reprise dans la procédure de (dé)chargement.

Pour éviter les contaminations dans les flexibles, ceux-ci doivent aussi être pourvus de blinds après utilisation.

Réf. [29].

Couche: Contrôle

Type: Passives

Influence sur cause: Attaque lorsqu'il n'est pas utilisé

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

Fuite ou rupture de la liaison temporaire

Libération

Description:

Détails:

Mesures:

- M1 Opérateur de l'entreprise présent durant toute l'opération de (dé)chargement
Si les connexions sont réalisées par le chauffeur, l'opérateur de l'entreprise assure la surveillance.
Réf. [4], [15]

Couche: Limitation des dommages

Type: Procédurier

- M2 Connexion Break-away
Réf. [4]

Couche: Limitation des dommages

Type: Vannes automatiques

- M3 Limiteur de débit interne

Limiteur de débit qui en situation d'urgence stoppe immédiatement le flux liquide. Pour les petites fuites (par ex. aux brides), il faut encore prévoir une vanne d'arrêt.

Il s'agit d'une alternative à une connexion break-away.

Réf. [8], [15]

Couche: Limitation des dommages

Type: Vannes automatiques

- M4 Système d'isolement de la liaison temporaire

Vannes d'arrêt:

- du côté du camion ou wagon-citerne
- du côté du raccord à l'installation fixe

Activation:

- par arrêt d'urgence
- par détection gaz
- par la mesure d'une basse pression dans la liaison temporaire

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

- M5 Détection de gaz

Actions:

- donne une alarme en salle de contrôle
- ferme automatiquement les vannes commandées à distance
- stoppe automatiquement le (dé)chargement

Réf. [4]

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection

Localisation des points de mesure

- autour de la pompe
- près du sol

M6 Sprinklers

Servent au refroidissement, à la dilution ou à l'extinction de fuites/feux d'oxyde d'éthylène.

Il est préférable que cette eau soit récoltée dans un système de recueil d'eau séparé pour éviter que par échappement d'oxyde d'éthylène du mélange eau/oxyde d'éthylène, il ne se forme un mélange explosif dans l'égout.

Activés:

- à distance
- par les détecteurs incendie
- par une température élevée
- par la détection gaz

Débit:

-stockage: 8-10 l/min/m²

-pompes: 40 l/min/m²

Réf. [4], [15], [8]

Couche: Sécurité

Type: Systèmes d'extinction

Fiabilité

Le système est testé régulièrement. Ces tests sont repris dans un programme d'inspection.

M7 Arrêt d'urgence au (dé)chargement de camion ou wagon-citerne

Actions:

- ferment automatiquement les vannes d'arrêt commandables à distance
- arrêtent automatiquement les pompes
- donnent une alarme en salle de contrôle

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique.

Localisation

- situés sur les voies d'évacuation

Propagation de la fuite liquide

Propagation

Description:

Détails:

D1 Sur le sol (M1)

D2 Via les égouts (M2)

Mesures:

M1 Sol sous la poste de (dé)chargement en pente vers un recueillement

Les fuites d'oxyde d'éthylène doivent être recueillies, diluées en suffisance avec de l'eau et par après vidangées d'une manière sûre. Sol revêtu de sorte qu'il n'y ait aucune fuite dans le sol et l'oxyde d'éthylène peut ainsi être nettoyé à l'eau.

Dilution à l'eau d'au moins: 22 /1 à 30/1 à l'air libre

Réf. [4], [10], [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur détail: Sur le sol

M2 Système d'égouttage séparé pour l'oxyde d'éthylène

Ne pas laisser couler l'oxyde d'éthylène dans les égouts normaux.

Dilution avec de l'eau dans un système fermé : 100/1

Système d'égouttage séparé où l'oxyde d'éthylène peut réagir de manière contrôlée pour donner du glycol.

Couche: Limitation des dommages

Type: Passives

Influence sur détail: Via les égouts

Ignition

Impact

Description:

Détails:

- OU D1 Par des étincelles électriques (M4)
 - D1.1 Chargement électrostatique (M3;M7;M9;M10)
 - D1.2 Equipement électrique (M1;M2;M6)
 - D1.3 Courants vagabonds (M8)
- OU D2 Par une flamme nue (M5)

Mesures:

- M1 Installation électrique en exécution anti-explosion
 - Réf. [8], [10]
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Passives*
 - Influence sur détail: Equipement électrique
 - Plan de zonage pour le sous-système concerné*
 - approuvé par l'inspection technique
 - actuel
 - Rapport de contrôle électrique pour le sous-système concerné*
 - basse tension tous les 5 ans, à moins qu'une autre fréquence ne soit mentionnée sur le dernier rapport de contrôle
 - rapport de contrôle ne mentionne aucune infraction
- M2 Interdiction d'utiliser des appareils mobiles non anti-explosion
 - moyens de communication
 - radios
 - lampes de poche
 - GSM

 - Indiquée sur place à l'aide de pictogrammes
 - Indiquée à l'entrée du terrain
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Procédurier*
 - Influence sur détail: Equipement électrique
- M3 Port de chaussures antistatiques
 - pour le personnel propre
 - pour les tiers (par ex. les chauffeurs de camions-citernes)
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Procédurier*
 - Influence sur détail: Chargement électrostatique
- M4 Utilisation d'outillage anti-étincelles
 - Réf. [7], [10]
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Procédurier*
 - Influence sur détail: Par des étincelles électriques
- M5 Interdiction de feu et de flamme nue
 - Indiquée au moyen de pictogrammes.
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Procédurier*
 - Influence sur détail: Par une flamme nue
- M6 Pompes en exécution anti-explosion
 - également si le (dé)chargement a lieu avec la pompe du camion-citerne
 - le camion-citerne ne peut pas utiliser son propre moteur pour faire fonctionner la pompe (à moins qu'il ne reste en dehors du domaine zoné).
 - Couche: Limitation des dommages* *Type: Passives*
 - Influence sur détail: Equipement électrique

- M7 Mise à la terre des rails de chemins de fer
Réf. [8]
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
Influence sur détail: Chargement électrostatique
- M8 Isolation électrique des rails de chemin de fer du reste du réseau ferroviaire
Cette mesure est d'autant plus importante dans le voisinage de lignes ferroviaires électrifiées.
Couche: Limitation des dommages *Type: Passives*
Influence sur détail: Courants vagabonds
- M9 Placement d'une liaison équipotentielle
Entre le camion et wagon-citerne et l'installation fixe
Couche: Limitation des dommages *Type: Procédurier*
Influence sur détail: Chargement électrostatique
Fiabilité
La mesure de la résistance de mise à la terre est reprise dans un programme d'inspection périodique.
- M10 Verrouillage de la liaison équipotentielle
Un interlock qui empêche le (dé)chargement aussi longtemps que la résistance de la liaison équipotentielle est trop élevée.
Couche: Limitation des dommages *Type: Boucles de sécurité*
Influence sur détail: Chargement électrostatique
Fiabilité
- Est repris dans un programme d'inspection.

Impact

Description:

Détails:

Mesures:

M1 Extincteurs portables

Couche: Limitation des dommages

Type: Systèmes d'extinction

Localisation

- placés stratégiquement

Formation

Les travailleurs suivent un entraînement périodique à l'utilisation d'extincteurs portables.

Inspection et entretien

- Les extincteurs portables sont repris dans un programme d'inspection et d'entretien.
- contrôle visuel mensuel de leur présence et de leur bon état
 - contrôle annuel

M2 Systèmes fixes d'extinction

- système déluge
- monitors
- hydrants (dans les 50 m autour du risque de feu)

Couche: Limitation des dommages

Type: Systèmes d'extinction

Dimensionnement

Moyens de lutte contre le feu déterminés en collaboration avec les pompiers (rapport).

Réserves d'eau et/ou de mousse d'extinction

Réserves d'eau et/ou de mousse d'extinction:

- réserve d'eau suffisamment grande et/ou réserve naturelle (canal, fleuve,...)
- réserve suffisamment grande de mousse d'extinction
- point d'aspiration pour l'eau d'extinction est protégé contre la prise de débris
- point de raccordement pour bateau d'extinction
- contrôle régulier des réserves d'eau et de mousse d'extinction
- camions à poudre
- pompes de réserve, qui fonctionnent également en cas de panne de courant (diesel)

Protection des systèmes d'extinction

Protection des moyens d'extinction contre

- corrosion
 - protection cathodique
 - couche de peinture de protection
 - gel (sont enterrés assez profondément, chauffés, système sec,...)
 - contre les dégâts mécaniques du trafic routier
 - feu/explosion
 - station des pompiers, pompes d'eau d'extinction, ... sont:
 - situées en dehors de toute zone dangereuse
 - au min à 30 m du risque de feu le plus proche
 - placées dans un bâtiment résistant au feu et aux explosions
 - tuyauteries protégées contre les conséquences d'une explosion
- Le réseau d'eau d'extinction est constitué de boucle(s) et équipé de vannes de sectionnement.
Réf. [27], [28]

Inspection des moyens de lutte contre le feu

- suivant un programme d'inspection
- les inspections sont enregistrées
- le programme d'inspection comprend entre autres:
 - les pompes d'eau incendie (fonctionnement, réserve de diesel) (hebdomadaire)
 - installations de sprinklage/isolation résistant au feu (mensuel)
 - raccord pour bateau d'extinction opérationnel

Signalisation

- les tuyauteries du réseau incendie et les hydrants sont peints en rouge

Contact d'oxyde d'éthylène avec la peau ou les yeux

Impact

Description:

Détails:

Mesures:

M1 Présence dans le voisinage de rince-yeux et de douches de secours

Réf. [4], [7], [8], [29]

Couche: Premiers secours

Type: Systèmes d'extinction

M2 EPI contre les dangers de l'oxyde d'éthylène

Protection des yeux:

- Lunettes de sécurité résistant aux éclaboussures
- Ecran facial s'il y a possibilité de contact avec de l'oxyde d'éthylène liquide

Comme matériel, il vaut mieux utiliser: éthylène propylène fluoré, composite de polycarbonate ou polychlorure de vinyle.

Protection respiratoire:

- masque facial intégral avec filtre pour oxyde d'éthylène (exposition < 50 ppm)
- masque facial intégral avec air comprimé (exposition > 50 ppm)

Protection de la peau:


- combinaison complète (caoutchouc butyl est bon)
- gants (caoutchouc butyl est bon)
- bottes (caoutchouc butyl ou polyéthylène chloré)

Il n'est pas recommandé d'utiliser du PVC, du caoutchouc de nitrile, du néoprène ou du Viton pour le contact avec l'oxyde d'éthylène car le temps de percée pour ces produits est plus faible que pour le caoutchouc butyle par exemple. Le cuir ne peut absolument pas être utilisé dans les vêtements ou les chaussures, car il ne peut plus être décontaminé.

Réf. [4], [8], [10]

Couche: Protection individuelle

Type: EPI

<p>Sous-système</p> <p>Tuyauterie</p>	
	<p>Division du contrôle des risques chimiques</p>

1. Description sous-système

Installation: Stockage et (dé)chargement

Section: Tuyauteries

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Dilatation thermique du liquide emprisonné
- Décomposition d'oxyde d'éthylène
- Coup de bélier

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

- Impact de véhicules
- Charge aérienne sur des tuyauteries enterrées
- Feu externe

Points faibles

Éléments de l'enveloppe dans des matériaux plus faibles

- O-ring, joints, étanchéités
- Liaisons par brides

Liste des étapes de libération:

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Dilatation thermique du liquide emprisonné

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

ET O1 Oxyde d'éthylène liquide emprisonné (M3)

L'oxyde d'éthylène à l'arrêt évacue très mal la chaleur. Toute source de chaleur (interne ou externe) va rapidement chauffer l'oxyde d'éthylène. L'oxyde d'éthylène liquide emprisonné va se dilater et casser les tuyauteries ou les liaisons par bride.

OU O1.1 Dans la chambre de vanne

OU O1.2 Entre deux vannes

ET O2 Input de chaleur

O2.1 Chaleur du soleil

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Tuyauterie résistant la pression résultante

La surpression résultante doit être connue.

Couche: Enveloppe

Type: Passives

M2 Décharge de pression due à la dilatation thermique

Prévoir une soupape de décharge de pression vers un endroit sûr, là où l'oxyde d'éthylène peut être emprisonné entre 2 vannes.

Réf. [4],[7], [8], [10]

Couche: Sécurité

Type: Décharge de pression

Fiabilité

Repris dans un programme d'inspection

Influence sur une cause

M3 Choix des vannes

Si une vanne peut renfermer de l'oxyde d'éthylène, le risque de dilatation thermique et d'autopolymérisation existe.

C'est pourquoi il vaut mieux éviter les vannes à boules et utiliser des vannes à guillotine, à globe ou papillon.

Réf. [8]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Oxyde d'éthylène liquide emprisonné

Décomposition d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Température élevée due à l'autopolymérisation de l'oxyde d'éthylène liquide. (M1)

ET C1.1 Présence d'oxyde d'éthylène liquide stationnaire (M2)

Là où il y a de l'oxyde d'éthylène stationnaire dans une tuyauterie, la tuyauterie peut se boucher par polymérisation. Ensuite, l'oxyde d'éthylène emprisonné peut continuer à polymériser à cause d'influences thermiques. La transfert de chaleur est très mauvais dans des zones avec de l'oxyde d'éthylène stationnaire.

OU C1.1.1 Points morts (M3)

Dans des points morts, l'oxyde d'éthylène peut stationner de longs moments. De ce fait, on peut également éventuellement avoir une accumulation de substances catalytiques (par ex. des particules de rouille).

OU C1.1.2 Aucun flux (M4)

OU C1.1.3 Emprisonné dans des vannes (M5)

OU C1.1.4 Tuyauterie bouchée (M6)

ET C1.2 Initiation par des contaminations

OU C1.2.1 Tuyauteries utilisées pour d'autres produits (M7;M8)

OU C1.2.2 Particules de rouille

OU C1.2.3 Contaminations restant après des travaux d'entretien (M9)

Étapes de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Refroidissement sur des tuyauteries contenant de l'OE stationnant longtemps

Pour limiter la polymérisation
Réf [8]

Couche: Procédé

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Température élevée due à l'autopolymérisation de l'oxyde d'éthylène liquide.

M2 Tuyauteries en pente vers un point de drainage

Les tuyauteries sont en pente vers un point de drainage où l'on peut purger avec de l'azote. Cette procédure est surtout réalisée pour des shut-downs. Aux moments où l'on n'a pas besoin des points de drainage et de purge, ces derniers sont blindés.
Réf. [4], [8], [14]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Présence d'oxyde d'éthylène liquide stationnaire

M3 Eviter les points morts

Les points morts sont: des morceaux en cul-de-sac, des points bas.
Réaliser les tuyauteries aussi courtes que possible et se vidangeant d'elle-même.
Réf. [6], [8], [22]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Points morts

M4 Recirculation de l'oxyde d'éthylène vers les réservoirs de stockage

Pour les longues tuyauteries d'alimentation vers des réacteurs.
Réf. [8]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Aucun flux

- M5 Choix des vannes
 Si une vanne peut renfermer de l'oxyde d'éthylène, le risque de dilatation thermique et d'autopolymérisation existe.
 C'est pourquoi il vaut mieux éviter les vannes à boules et utiliser des vannes à guillotine, à globe ou papillon.
 Réf. [8]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Emprisonné dans des vannes
- M6 Tuyauteries avec un diamètre minimal de 25 mm ou 1 pouce
 Réf. [14]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Tuyauterie bouchée
- M7 Tuyauterie uniquement utilisée pour l'oxyde d'éthylène
 Réf. [8]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Tuyauteries utilisées pour d'autres produits
- M8 Signalisation claire des tuyauteries d'oxyde d'éthylène
 Réf. [8], [10]
Couche: Contrôle *Type: Passives*
 Influence sur cause: Tuyauteries utilisées pour d'autres produits
- M9 Procédure pour la vidange des tuyauteries/appareils contenant de l'OE
 La manière dont les appareils ou tuyauteries sont vidés de l'oxyde d'éthylène, doit faire l'objet d'une procédure écrite.
 Cette dernière contient les étapes suivantes:
 - drainer l'oxyde d'éthylène de la tuyauterie ou de l'appareil
 - rincer la tuyauterie ou l'appareil avec de l'azote
 - rincer avec de l'eau chaude ($T > 11^{\circ}\text{C}$) ou avec du méthanol
 - il n'est pas conseillé de faire fondre complètement les hydrates, car pour ce faire une température trop élevée est nécessaire
 - l'eau de rinçage doit être traitée avec les mêmes mesures de précaution que l'oxyde d'éthylène pure
 - pour éviter les dépôts de polymères : laver avec des condensats de max 40°C
 - ne pas utiliser de vapeur à cause du risque de formation de polyglycol (difficile à éviter)
 - drainer l'eau de rinçage
 - enlever toute trace d'eau et d'oxygène de la tuyauterie ou de l'appareil en séchant avec un gaz inerte.
 Cela évite la rouille. La concentration en oxygène doit être inférieure à 0,3%.
 Réf. [4], [8], [10], [22]
Couche: Procédé *Type: Procédurier*
 Influence sur cause: Contaminations restant après des travaux d'entretien

Coup de bélier

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Fermeture rapide de vannes sur de longues tuyauteries (M2)

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Tuyauterie résistant la pression résultante

La surpression résultante doit être connue.

Couche: Enveloppe

Type: Passives

Influence sur une cause

M2 Vitesse de fermeture des vannes automatiques adaptée au réseau de tuyauteries

Vitesse de fermeture de plusieurs secondes, dépendant de: vitesse du liquide, longueur de la tuyauterie, nature du liquide.

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Fermeture rapide de vannes sur de longues tuyauteries

Impact de véhicules

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Forces d'impact

Causes:

Étapes de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Protection contre le trafic routier

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Aucun trafic routier (interne ou externe) dans le voisinage des tuyauteries

Couche: Procédé

Type: Passives

M3 Protection robuste

Réf. [27]

Couche: Procédé

Type: Passives

Charge aérienne sur des tuyauteries enterrées

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Pression externe

Causes:

OU C1 Trafic au-dessus de tuyauteries enterrées

OU C2 Stockage au-dessus d'une tuyauterie enterrée

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Aucun trafic au-dessus de tuyauteries enterrées

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Aucun stockage au-dessus de tuyauteries enterrées

Couche: Procédé

Type: Passives

M3 Profondeur ou protection adaptée à la charge aérienne

Couche: Procédé

Type: Passives

Feu externe

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant d'autres tensions qu'une pression

Description:

Nature des tensions: Chute de la résistance à la traction par augmentation de la température

Causes:

OU C1 Feu du matériau d'isolation (M2)

OU C2 Feu dans le voisinage de la tuyauterie

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Tuyauteries suffisamment éloignées des foyers d'incendie potentiels

Aucun foyer potentiel d'incendie sous des piperacks, tels que:

- postes de (dé)chargement
- containers de déchets combustibles (carton, emballages, etc.)

Aucune tuyauterie à travers ou par-dessus des encuvements à l'exception des tuyauteries vers et à partir des réservoirs situés dans l'encuvement.

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur une cause

M2 Systèmes appropriés d'isolation à la chaleur

Les systèmes d'isolation utilisés pour l'oxyde d'éthylène doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- résistance au feu suffisamment grande;
 - isolation au froid suffisante;
 - chimiquement inerte vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène;
 - imperméable (pas d'isolation poreuse, avec une grande surface spécifique);
 - protection contre la corrosion sous l'isolation;
 - le manteau métallique autour de l'isolation doit avoir une résistance au feu et à la corrosion suffisante.
- Une description plus détaillée est reprise dans la partie 1 'Propriétés de l'oxyde d'éthylène'.

Exécution:

- mousse de verre (foam glass) avec une structure cellulaire fermée
- sous l'isolation: une couche de peinture résistant à la corrosion ou de l'acier inoxydable
- manteau métallique: acier galvanisé, acier inoxydable, fer blanc

A éviter:

- manteau en aluminium, car faible résistance au feu et réaction thermique possible avec acier rouillé en cas de feu
 - laine de verre
 - laine minérale, amiante, silicate de magnésium et calcium: absorbe l'eau de l'environnement, qui engendre de la corrosion externe sous l'isolation;
 - isolation contenant des oxydes réactifs comme les oxydes de magnésium et de fer
 - isolation contenant des chlorures ou des halides, car ces derniers engendrent du stress corrosion cracking dans l'acier inoxydable
- Réf. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Feu du matériau d'isolation

O-ring, joints, étanchéités

Points faibles

Eléments de l'enveloppe dans des matériaux plus faibles

Description:

Nature du point faible: Sensible à l'usure

Causes:

ET C1 Attaque par l'oxyde d'éthylène

L'oxyde d'éthylène attaque beaucoup de matériaux (polymères et élastomères organiques) qui normalement sont utilisés pour les O-rings, les joints et les étanchéités.

ET C2 Durée de vie limitée

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Anneaux d'étanchéité appropriés

Le matériau d'étanchéité doit explicitement (attestation du fabricant) avoir été testé pour usage avec de l'oxyde d'éthylène dans les circonstances données de pression et de température.

A utiliser:

- polytetrafluoroéthylène (PTFE) résiste chimiquement à l'oxyde d'éthylène. Il est cependant facilement déformable. PTFE peut cependant être utilisé ainsi dans les joints de vannes. Pour avoir plus de stabilité au niveau de la forme, on peut utiliser un joint en spirale de PTFE avec un anneau interne et externe en métal.
- grafoil: anneaux en acier inoxydable remplis de graphite (98% de graphite pur)
- pour des pressions élevées : brides tand en groef (nut und feder) (dentelées et rainurées?)

A ne pas utiliser:

- amiante ou matériaux remplis d'amiante tels que Compressed Asbestos Fibre (CAF)
- Joints en PTFE remplis de fibres de verre ou de céramique. La matrice de remplissage absorbe l'oxyde d'éthylène, le polymère gonfle et l'étanchéité est perdue.
- caoutchouc

Réf. [4], [8], [10], [15], [22], [29]

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Programme d'inspection des o-rings, joints et étanchéités

L'utilisateur doit disposer d'un programme d'inspection pour suivre la durabilité des joints et déterminer la fréquence de remplacement.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Inspection &entretien

Liaisons par brides

Points faibles

Éléments de l'enveloppe dans des matériaux plus faibles

Description:

Nature du point faible: Point sensible pour des fuites

Causes:

C1 Liaisons par bride mal serrées

C2 Attaque ou vieillissement du matériau du joint

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Aucune liaison par bride enterrée

En terre, uniquement des liaisons soudées (en aérien le plus possible de liaisons fixes).

Couche: Procédé

Type: Passives

M2 Limitation des liaisons par bride


Le moins possible de liaisons par brides, mais quand même en suffisance pour ouvrir les lignes pour l'élimination des polymères.

Réf. [4], [16], [17], [19], [25]

Couche: Procédé

Type: Passives

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

<p>Sous-système</p> <p>Pompe</p>	
	<p>Division du contrôle des risques chimiques</p>

1. Description sous-système

Installation: Stockage et (dé)chargement

Section: Tuyauteries

Pour le pompage d'oxyde d'éthylène, on utilise surtout des pompes centrifuges avec un matériau d'étanchéité fiable ou une pompe sans garniture.

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition d'oxyde d'éthylène

Points faibles

Presse-étoupes des pièces mobiles

- Etanchéité de l'arbre

Liste des étapes de libération:

Libération

- Fuite ou rupture de la pompe

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

O1 Température élevée

O1.1 Autopolymérisation

O1.1.1 Initiation par température élevée

O1.1.1.1 Surchauffe de la pompe (M2;M3)

OU O1.1.1.1.1 Pomper contre sortie fermée ou faible débit (M4;M5)

OU O1.1.1.1.2 Mauvais alignement de l'arbre (M6)

OU O1.1.1.1.3 Perte de l'accouplement magnétique (M7)

Etapes de libération:

Fuite ou rupture de la pompe

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Transfert par gravité ou par pression de gaz

Réf. [6]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur une cause

M2 Sécurité température élevée

La sollicitation de cette sécurité arrête l'alimentation de l'oxyde d'éthylène.

Deux vannes indépendantes en série dans la tuyauterie sortante ferment l'alimentation en oxyde d'éthylène.

Réf. [4], [8], [10]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Surchauffe de la pompe

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique.

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de 12 mm minimum et être les plus courtes possible.

Pour les protections anti-retour, il est recommandé de mettre les lignes d'impulsion en acier inoxydable.

Pour mesurer la pression, on ne peut pas utiliser de manomètres avec du mercure.

Réf. [4], [29]

M3 Sécurité sur la puissance du moteur

Pour les pompes sans garniture à couplage magnétique, un faible débit ou la perte de l'accouplement magnétique peuvent mener à une augmentation très rapide de la température, ce qui parfois ne peut pas être détecté avant que des dégâts déjà assez importants n'aient lieu. C'est pourquoi dans ces cas-là, il vaut mieux utiliser la puissance du moteur que la température comme paramètre de coupure de la pompe.

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Surchauffe de la pompe

M4 Prévoir un retour de flux de la pompe

Un exemple est une tuyauterie automatique de retour de flux vers le côté aspiration en cas de faible débit ou de pression de sortie élevée. Cette tuyauterie de retour de flux peut ramener le flux vers le récipient d'aspiration qui sert alors de refroidissement ou on peut prévoir un refroidissement séparé.
Réf [4], [6], [7], [8], [10], [14], [22]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Pomper contre sortie fermée ou faible débit

M5 Sécurité faible débit

La pompe est coupée si le débit est trop faible ou s'il n'y a pas de débit.
Réf. [8], [15]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Pomper contre sortie fermée ou faible débit

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Éviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de 12 mm minimum et être les plus courtes possible.
Les mesures de débit sont de préférence basées sur l'effet coriolis ou vortex.
Réf. [4], [29]

M6 Détection du non alignement de l'arbre et du palier

Réf. [4]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Mauvais alignement de l'arbre

M7 Détection de la perte de l'accouplement magnétique

Pour les pompes sans garniture à accouplement magnétique, la perte de l'accouplement magnétique peut mener à des augmentations extrêmement rapides de température.
La détection de la perte de l'accouplement magnétique arrête la pompe.
Réf : [4]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Perte de l'accouplement magnétique

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Etanchéité de l'arbre

Points faibles

Presse-étoupes des pièces mobiles

Description:

Nature du point faible: Sensible aux fuites

Causes:

OU O1 Défaillance de l'anneau d'étanchéité (M2)

OU O1.1 Attaque par l'oxyde d'éthylène

OU O1.2 Usure

OU O2 Défaillance de la garniture mécanique (M3)

Etapes de libération:

Fuite ou rupture de la pompe

Mesures:

Influence sur la source de causes

M1 Pompe sans garniture

Comme pompes sans garniture, on peut utiliser des pompes à accouplement magnétique et des pompes à rotor mouillé (canned pumps).

L'avantage alors est qu'il n'y a aucune émission atmosphérique d'oxyde d'éthylène, mais il faut par contre consulter des spécialistes à cause des mesures de sécurité supplémentaires qui sont nécessaires pour la protection contre un faible débit, l'usure des roulements, le mauvais alignement du rotor et la perte de l'accouplement magnétique.

Réf. [6], [8]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur une cause

M2 Pas d'utilisation de garniture pour l'étanchéité à l'arbre

Pas de garniture: cela signifie ou bien des pompes sans garniture (à accouplement magnétique ou hermétique) ou bien avec une garniture mécanique de l'arbre.

Si l'on utilise malgré tout des garnitures, cette dernière doit être compatible avec l'oxyde d'éthylène, par ex. du graphite flexible.

Réf. [8]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Défaillance de l'anneau d'étanchéité

M3 Double garniture mécanique

Il faut cependant tenir compte du fait que le liquide de barrage doit être inerte vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène.

Des liquides de barrage adéquats sont: solution à 50 % d'éthylène glycol dans de l'eau ou 100 % d'éthylène glycol.

Réf. [4], [8], [22]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Défaillance de la garniture mécanique

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

Fuite ou rupture de la pompe

Libération

Description:

Détails:

Mesures:

M1 Système d'isolement de la pompe

Vannes d'arrêt:
- sur la tuyauterie d'entrée
- sur la tuyauterie de sortie
Activation:
- détection gaz
- détection incendie
- arrêt d'urgence
Réf. [4], [22], [29]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

M2 Détection de gaz

Actions:
- donne une alarme en salle de contrôle
- ferme automatiquement les vannes commandées à distance
- stoppe automatiquement le (dé)chargement
Réf. [4]

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection

Localisation des points de mesure

- autour de la pompe
- près du sol

M3 Détection incendie

Par exemple via la fonte de câbles au niveau des vannes d'arrêt.
Réf [4], [29]

Couche: Limitation des dommages

Type: Boucles de sécurité

M4 Sprinklers


Servent au refroidissement, à la dilution ou à l'extinction de fuites/feux d'oxyde d'éthylène.
Il est préférable que cette eau soit récoltée dans un système de recueil d'eau séparé pour éviter que par échappement d'oxyde d'éthylène du mélange eau/oxyde d'éthylène, il ne se forme un mélange explosif dans l'égout.
Activés:
- à distance
- par les détecteurs incendie
- par une température élevée
- par la détection gaz
Débit:
-stockage: 8-10 l/min/m²
-pompes: 40 l/min/m²
Réf. [4], [15], [8]

Couche: Sécurité

Type: Systèmes d'extinction

Fiabilité

Le système est testé régulièrement. Ces tests sont repris dans un programme d'inspection.

Installation Production/Traitement	
	Division du contrôle des risques chimiques

1. Description

2. Sections et sous-systèmes

Utilisateurs d'oxyde d'éthylène


Echangeur de chaleur

Vaporisateur

Réacteur

Tour distillation, stripper, absorbeur, scrubber

3. Points d'attention

Sous-système Echangeur de chaleur	
	Division du contrôle des risques chimiques

1. Description sous-système

Installation: Production/Traitement

Section: Utilisateurs d'oxyde d'éthylène

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition de vapeurs d'oxyde d'éthylène

Liste des étapes de libération:

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition de vapeurs d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

C1 Température élevée

OU C1.1 Réaction avec le fluide caloporteur (M1)

C1.1.1 Fuite dans l'échangeur de chaleur (M2)

OU C1.2 Faire bouillir l'oxyde d'éthylène (M3;M4;M5;M8)

OU C1.3 Localement mauvais transfert de chaleur (M6;M7)

Avec certains échangeurs de chaleur, tels que les rebouilleurs, le rapport entre l'oxyde d'éthylène liquide (L) et gazeux (G) est un facteur important pour l'utilisation en toute sécurité d'un tel appareil. Ce rapport L/G doit être suffisamment grand et est déterminé aussi bien par les paramètres de conception que par les paramètres de fonctionnement. La présence de condensats ou de gaz inertes du côté du fluide caloporteur diminuent le rapport L/G.

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Fluide caloporteur neutre

Utilisation en temps que fluide caloporteur de:

- mélange glycol-eau
- mélange méthanol-eau

Ces mélanges ne réagissent pas avec l'oxyde d'éthylène.

Les formulations anti-gel sont à éviter car les inhibiteurs ajoutés à ces produits réagissent avec l'oxyde d'éthylène.

Réf. [4], [7], [14]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Réaction avec le fluide caloporteur

M2 Fonctionnement de l'échangeur de chaleur: pression + élevée du côté OE

Réf. [4], [10]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Fuite dans l'échangeur de chaleur

Fiabilité

La concentration en oxyde d'éthylène dans le fluide réfrigérant est régulièrement testée.

M3 Conception de l'échangeur de chaleur

Comme échangeur de chaleur, il vaut mieux en choisir un constitué de parois à tubes ou un assemblage en U.

L'échangeur de chaleur est conçu de sorte que:

- les zones mortes sont évitées
- l'oxyde d'éthylène se trouve du côté tubes. Cela facilite la vidange.

De plus la sécurité incendie est augmentée car l'oxyde d'éthylène est entouré d'un fluide réfrigérant. Les refroidisseurs à air ne sont pas conseillés: ils ne sont pas isolés contre le feu.

Réf. [22]


Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Faire bouillir l'oxyde d'éthylène

- M4 Limiter la température du fluide caloporteur
 Utiliser par exemple de la vapeur basse pression ou de l'eau chaude pour le chauffage.
 Pas de chauffage électrique ou par le feu.
 Réf. [4], [6]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Faire bouillir l'oxyde d'éthylène
- M5 La circulation de l'oxyde d'éthylène liquide est garantie
 La circulation de l'oxyde d'éthylène liquide évite que l'échangeur de chaleur ne chauffe à sec et que les vapeurs d'oxyde d'éthylène ne s'échauffent.
 Réf. [18]
Couche: Contrôle *Type: Boucle de contrôle*
 Influence sur cause: Faire bouillir l'oxyde d'éthylène
- M6 Purger les gaz inertes de l'échangeur de chaleur
 Des gaz inertes du côté du fluide caloporteur y engendrent un mauvais transfert local. Plus il y a de gaz inertes présents, plus le rapport L/G devient petit.
 Réf. [18]
Couche: Contrôle *Type: Procédurier*
 Influence sur cause: Localement mauvais transfert de chaleur
- M7 Eviter l'accumulation de condensats dans le fluide caloporteur
 Les condensats dans le fluide caloporteur ont le même effet que la présence de gaz inertes. Ils diminuent localement le transfert de chaleur, avec comme conséquence une valeur plus petite de L/G.
 Réf. [18]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Localement mauvais transfert de chaleur
- M8 Sécurité sur le niveau de liquide
 Il faut s'assurer que du côté de l'oxyde d'éthylène, il y ait suffisamment de contact entre le liquide et toutes les surfaces d'échange de chaleur. De cette manière, on évite que les vapeurs n'atteignent des températures qui sont largement plus hautes que celle du point d'ébullition de la phase liquide en équilibre.
 Réf. [18]
Couche: Sécurité *Type: Boucles de sécurité*
 Influence sur cause: Faire bouillir l'oxyde d'éthylène
Fiabilité
 Est repris dans un programme d'inspection périodique.
Exécution
 Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
 L'usage de transmetteurs de pression "remote diaphragm sealed differential", de tube plongeur "blubber", de mesures de niveau par ultrason, radar et nucléaires réduisent la possibilité d'avoir une mauvaise indication du niveau occasionnée par la formation de polymères.
 Réf. [4], [29]

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

Sous-système Vaporisateur	
	Division du contrôle des risques chimiques

1. Description sous-système

Installation: Production/Traitement

Section: Utilisateurs d'oxyde d'éthylène

Vaporisateur pour mettre sous forme gazeuse de l'oxyde d'éthylène liquide.

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition de vapeurs d'oxyde d'éthylène

Liste des étapes de libération:

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition de vapeurs d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

O1 Température élevée (M1;M2)

OU O1.1 Surchauffe dans le vaporisateur (M3)

OU O1.2 Réaction imprévue (M4)

O1.2.1 Contaminations provenant d'appareils situés en aval (M5)

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Mesure de la température de l'oxyde d'éthylène

Réf. [10]

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Température élevée

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
Réf. [4], [29]

M2 Sécurité température élevée

Action:

- alarme lors d'une température trop élevée;

- fermeture de 2 vannes indépendantes en série sur la ligne d'alimentation en oxyde d'éthylène liquide.

Réf. [4], [8], [10]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Température élevée

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
Réf. [4], [29]

M3 Contrôle de la température du fluide caloporteur

Utiliser par exemple de la vapeur basse pression ou de l'eau chaude pour le chauffage.

Pas de chauffage électrique, ni par le feu.

Réf. [4], [6]

Couche: Procédé

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Surchauffe dans le vaporisateur

M4 Conception adaptée du vaporisateur

Le vaporisateur est conçu de sorte qu'il n'y ait qu'un seul passage de l'oxyde d'éthylène à travers le vaporisateur. De cette manière, on évite que des résidus s'accumulent et l'on a qu'une faible quantité d'oxyde d'éthylène dans le vaporisateur.

Le vaporisateur doit être nettoyé périodiquement pour éviter la formation de polymères.

Réf. [4]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Réaction imprévue

M5 Protection anti-retour après le vaporisateur

Activée par :

- faible différence de pression entre l'utilisateur et le vaporisateur

Exécution:

- clapet anti-retour est insuffisant;

- 2 vannes d'arrêt avec une décharge entre les 2 (pour l'oxyde d'éthylène) ou un soufflage (pour l'azote);

Réf. [4], [27]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Contaminations provenant d'appareils situés en aval

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.

Pour les protections anti-retour, il est recommandé de réaliser les lignes d'impulsion en acier inoxydable.

Pour mesurer la pression, on ne peut utiliser aucun manomètre au mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielle avec un double diaphragme.

Réf. [4], [29]

Influence sur une mesure

M6 Contrôle de la vidange de la décharge de la protection anti-retour

La décharge entre les 2 vannes d'arrêt de la protection anti-retour doit être contrôlée en ce qui concerne la présence d'oxyde d'éthylène, afin d'éviter une décharge continue en cas de défaillance d'une vanne d'arrêt.

Exécution:

- via une détection gaz;

- via une mesure de débit;

- via un limiteur de débit qui mesure une augmentation du débit lors d'une percée.

Réf. [4], [29]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur mesure: Protection anti-retour après le vaporisateur

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

Les mesures de débit ont lieu de préférence sur base des effets coriolis ou vortex.

Réf. [4], [29]

M7 Contrôle du soufflage à l'azote

Entre les 2 vannes d'arrêt qui assurent la protection anti-retour, on peut prévoir un soufflage à l'azote, qui assure que l'oxyde d'éthylène est poussé vers les réacteurs. Il faut cependant toujours garantir que la pression dans le système d'azote est plus élevée que dans le système d'alimentation en oxyde d'éthylène et que dans les réacteurs auprès des utilisateurs.

Exécution :

- mesure en continu de la pression dans la ligne d'alimentation
- mesure en continu de la pression réacteur
- mesure en continu de la pression entre les 2 vannes d'arrêt
- mesure en continu de la pression d'alimentation en azote.

Réf. [4], [29]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur mesure: Protection anti-retour après le vaporisateur

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Le plus possible éviter de l'instrumentation avec des lignes d'impulsion contenant de l'oxyde d'éthylène.


Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent au moins avoir un diamètre de 12 mm et être les plus courtes possible.

La mesure de la pression ne peut pas se faire avec des manomètres remplis de mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire avec des cellules de pression différentielle avec un double diaphragme.

Réf. [4], [8], [29]

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

<p>Sous-système</p> <p>Réacteur</p>	
	<p>Division du contrôle des risques chimiques</p>

1. Description sous-système

Installation: Production/Traitement

Section: Utilisateurs d'oxyde d'éthylène

Réservoir de procédé où une réaction désirée (telle qu'une réaction d'éthoxylation) a lieu avec de l'oxyde d'éthylène comme réactif (la plupart du temps ajouté en dernier et comme étape limitant la vitesse).

Ne sont pas visés les réacteurs pour la production d'oxyde d'éthylène (via oxydation directe d'éthylène).

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Input de chaleur dû une réaction de runaway
- Explosion interne

Liste des étapes de libération:

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Input de chaleur dû une réaction de runaway

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Le danger d'avoir des réactions à risque dans les procédés d'éthoxylation peut être occasionné:

- par une décomposition du substrat (la stabilité thermique du substrat n'est pas un problème spécifique des réactions d'éthoxylation)

- par une décomposition des éthoxylates (tels que les éthanolamines, les éthylèneglycols, le polyéthylène glycol,...)

- par le déroulement trop rapide de la réaction d'éthoxylation

Réf. [26]

Causes:

O1 Température élevée (M5)

OU O1.1 Trop grande libération de la chaleur de réaction (refroidissement normal)

O1.1.1 Accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi (et reprise de la réaction) (M6;M7)

La plupart du temps, l'oxyde d'éthylène est ajouté en dernier et comme substance limitant la vitesse. Si suite à une perturbation, l'oxyde d'éthylène peut s'accumuler dans le réacteur sans réagir et qu'après la réaction redémarre ou la réaction se poursuit à nouveau, cela peut occasionner une réaction de runaway.

OU O1.1.1.1 Aucun ou mauvais mélange (M8)

OU O1.1.1.2 Aucun ou trop peu de catalyseur (M9)

OU O1.1.1.3 Température trop faible (M10;M11)

OU O1.1.1.4 Trop peu de réactif (autre que l'oxyde d'éthylène)

OU O1.1.1.4.1 Débit trop faible de réactif (procédés continus) (M12)

OU O1.1.1.4.2 Charge initiale trop faible de réactif (semi batch) (M13)

OU O1.2 Trop peu de refroidissement (réaction normale) (M14)

OU O1.3 Input de chaleur trop important (par ex. au démarrage de la réaction) (M15)

OU O1.4 Points chauds (M16)

Etapas de libération:

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Réacteur résistant à la pression lors d'une réaction de runaway

La réacteur a une pression de conception qui est plus élevée que la plus haute pression possible développée lors d'une réaction de runaway.

Couche: Enveloppe

Type: Passives

M2 Boucle de régulation pour la pression dans le réacteur

L'indication de la pression dans le réacteur est liée à la quantité d'oxyde d'éthylène présente dans la phase gazeuse.

Réf. [7], [10], [26]

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.

Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.

La mesure de la pression ne peut pas se faire via des manomètres remplis de mercure.

Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielles avec un double diaphragme.

Réf. [4], [29]

M3 Boucle de sécurité pression élevée

- deux mesures de pression indépendantes;
 - ferment 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.
- Réf. [8], [10], [26]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
La mesure de la pression ne peut pas se faire via des manomètres remplis de mercure.
Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielles avec un double diaphragme.
Réf. [4], [29]

M4 Soupape de sécurité

Une soupape de sécurité ne peut être acceptée en tant que mesure auprès d'une source de cause que s'il peut être démontré (à l'aide de calculs) que la décharge de pression est dimensionnée pour la source de cause concernée. Les calculs donnent:

- la capacité requise pour la source de cause concernée
- la capacité effective de la soupape de sécurité installée

Réf. [26]

Couche: Sécurité

Type: Décharge de pression

Liaison avec l'espace à protéger

La liaison avec l'espace à protéger est assurée:
- ou bien aucune vanne manuelle présente pour isoler la soupape de sécurité
- ou bien un système de clé qui garantit la position ouverte de la vanne manuelle.

Accumulation d'eau dans la ligne de décharge

L'accumulation d'eau est un problème:
- l'eau peut corroder la soupape
- la glace peut gêner le bon fonctionnement de la soupape de sécurité
Mesures:
- trou de drainage (pas dirigé vers le réservoir)
- protection contre la pluie.

Fiabilité

Les soupapes de sécurité sont reprises dans un programme d'inspection périodique.

Lieu de décharge

La décharge de pression aboutit à:
- un scrubber
- un réservoir d'eau
- une torchère

Bouchage

A cause de la tendance à polymériser de l'oxyde d'éthylène, les soupapes de sécurité peuvent rester bloquées sur leur siège.
L'oxyde d'éthylène peut également bloquer la tuyauterie de décharge.
Mesures:
- placement d'un disque de rupture sous la soupape de sécurité avec lecture d'un manomètre
- courte liaison par tuyauterie jusqu'à la soupape de sécurité où aucun oxyde d'éthylène ne peut rester
- flux continu d'azote sous la soupape de sécurité

Tuyauterie de décharge

- conçue de sorte qu'elle ne peut pas fléchir lors de la décharge
- en acier inoxydable
- équipée d'un flux d'azote pour éviter le retour d'air

Influence sur une cause

M5 Boucle de sécurité température élevée

- deux mesures de température indépendantes;
 - ferment 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.
- Réf. [8], [10]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Température élevée

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
Réf. [4], [29]

M6 Boucle de régulation pour l'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur

L'ajout d'oxyde d'éthylène doit être suivi de sorte que:

- il ne puisse pas y avoir d'accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur, qui peut donner lieu à des températures trop élevées en réagissant;
- il ne puisse apparaître de mélange explosif dans la phase vapeur à cause de la vaporisation de l'oxyde d'éthylène.

Actions:

- ajouter l'oxyde d'éthylène toujours en dernier et comme étape régulant la vitesse;
- limiter le débit d'oxyde d'éthylène en déterminant la quantité d'OE non réagi dans le réacteur
- déterminer la quantité d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur par :
 - mesure de la pression
 - mesure de la température
 - quantité totale d'oxyde d'éthylène ajouté

Réf. [7], [10], [26]

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi (et reprise de la réaction)

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
Les mesures de débit ont lieu de préférence sur la base de l'effet coriolis ou vortex.
La mesure de la pression ne peut pas se faire via des manomètres remplis de mercure.
Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielles avec un double diaphragme.
Réf. [4], [29]

M7 Boucle de sécurité quantité d'oxyde d'éthylène non réagi.

C'est la sécurité la plus cruciale du réacteur. L'alimentation en oxyde d'éthylène doit être sécurisée de sorte que la quantité d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur sous conditions adiabatiques en cas de perte de refroidissement ne puisse jamais occasionner une température qui peut donner lieu à une décomposition d'oxyde d'éthylène ou d'un produit de réaction.

Action:

- fermer 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi (et reprise de la réaction)

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
Les mesures de débit sont de préférence basées sur l'effet coriolis ou vortex.
La mesure de la pression ne peut pas faire via des manomètres remplis de mercure.
Les mesures de pression peuvent se faire par des cellules de pression différentielles avec un double diaphragme.
Réf. [4], [29]

- M8 Boucle de sécurité sur le fonctionnement du mélangeur
 Le fonctionnement du mélangeur est suivi de 2 façons indépendantes.
 Actions:
 - mesure de la puissance (fonctionnement du moteur)
 - mesure de la rotation de l'arbre
 - alarme sur les mesures stoppe l'alimentation en oxyde d'éthylène
 Réf. [8], [26]
Couche: Sécurité *Type: Boucles de sécurité*
 Influence sur cause: Aucun ou mauvais mélange
Fiabilité
 Est repris dans un programme d'inspection périodique
- M9 Boucle de sécurité faible débit de catalyseur
 - Pour les procédés continus: interlock si le débit de catalyseur est trop petit ou s'arrête;
 - Pour des procédés (semi-)batch: contrôle avant ajout de l'oxyde d'éthylène s'il y a suffisamment de catalyseur présent.
 Une alternative est de suivre la réaction-initiation après ajout d'une quantité limitée d'oxyde d'éthylène.
 Action :
 - alarme sur faible débit de catalyseur
 - ferme 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène
 Réf. [8], [26]
Couche: Sécurité *Type: Boucles de sécurité*
 Influence sur cause: Aucun ou trop peu de catalyseur
Fiabilité
 Est repris dans un programme d'inspection périodique.
- M10 Boucle de contrôle pour la température dans le réacteur
 Réf. [7], [8]
Couche: Contrôle *Type: Boucle de contrôle*
 Influence sur cause: Température trop faible
Exécution
 Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
 Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
 Réf. [4], [29]
- M11 Boucle de sécurité sur température faible
 Comme sécurité pour éviter l'accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi si la réaction est en train de "s'en dormir".
 Actions :
 - alarme pour une température trop faible dans le réacteur
 - ferme 2 vannes indépendantes en série dans la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.
 Réf. [8], [10], [26]
Couche: Sécurité *Type: Boucles de sécurité*
 Influence sur cause: Température trop faible
Fiabilité
 Est repris dans un programme d'inspection périodique
Exécution
 Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène.
 Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.
 Réf. [4], [29]

M12 Boucle de sécurité sur faible débit en réactif

Actions:

- alarme pour faible débit de réactif;
- ferme 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Débit trop faible de réactif (procédés continus)

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

M13 Sécurité sur une charge initiale (trop) faible en réactif

La sécurité doit empêcher que la réaction ne commence si trop peu ou pas du tout de réactifs ont été chargés initialement dans le réacteur.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Charge initiale trop faible de réactif (semi batch)

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

M14 Contrôle du refroidissement du réacteur

La régulation du refroidissement du réacteur a lieu sur base de la température dans le réacteur.

La capacité de la boucle de refroidissement a été dimensionnée de manière à pouvoir évacuer le développement de chaleur lors d'une réaction de runaway qui commence.

Réf. [8], [10]

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Trop peu de refroidissement (réaction normale)

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.

Réf. [4], [29]

M15 Limiter la température du fluide caloporteur

Utiliser par exemple de la vapeur basse pression ou de l'eau chaude pour le chauffage.

Pas de chauffage électrique ou par le feu.

Réf. [4], [6]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Input de chaleur trop important (par ex. au démarrage de la réaction)

M16 Mesures de température localisées pour détecter les points chauds

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Points chauds

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.

Réf. [4], [29]

Explosion interne

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

ET C1 Oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion (M2)

2.7 - 100 vol%

OU C1.1 Trop d'oxyde d'éthylène présent dans la phase gazeuse (M5)

L'oxyde d'éthylène réagit normalement très rapidement et ne s'accumule pas dans la phase gazeuse.

C1.1.1 Trop d'oxyde d'éthylène présent dans la phase liquide (M3;M4)

ET C2 Présence d'une source d'ignition

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur la caractéristique de fonctionnement

M1 Réacteur résistant à la pression lors d'une explosion dans la phase gazeuse

Le réacteur a une pression de conception plus élevée que la pression la plus élevée possible développée par une explosion en phase gazeuse de l'oxyde d'éthylène.

Cela se présente surtout pour les installations construites le plus récemment.

Réf. [26]

Couche: Enveloppe

Type: Passives

Influence sur une cause

M2 Régulation de la pression du gaz inerte (azote) dans le réacteur.

La quantité de pression de gaz inerte pour ne pas avoir un mélange inflammable varie avec la température et la concentration en oxyde d'éthylène.

On doit prévoir un système de contrôle pour le gaz inerte qui garantit une pression suffisante en gaz inerte tout au long du profil de la réaction.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Oxyde d'éthylène dans le domaine d'explosion

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

M3 Boucle de régulation pour l'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur

L'ajout d'oxyde d'éthylène doit être suivi de sorte que:

- il ne puisse pas y avoir d'accumulation d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur, qui peut donner lieu à des températures trop élevées en réagissant;
- il ne puisse apparaître de mélange explosif dans la phase vapeur à cause de la vaporisation de l'oxyde d'éthylène.

Actions:

- ajouter l'oxyde d'éthylène toujours en dernier et comme étape régulant la vitesse;
- limiter le débit d'oxyde d'éthylène en déterminant la quantité d'OE non réagi dans le réacteur
- déterminer la quantité d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur par :
 - mesure de la pression
 - mesure de la température
 - quantité totale d'oxyde d'éthylène ajouté

Réf. [7], [10], [26]

Couche: Contrôle

Type: Boucle de contrôle

Influence sur cause: Trop d'oxyde d'éthylène présent dans la phase liquide

Points d'attention: voir source de cause Input de chaleur dû une réaction de runaway

M4 Boucle de sécurité quantité d'oxyde d'éthylène non réagi.

C'est la sécurité la plus cruciale du réacteur. L'alimentation en oxyde d'éthylène doit être sécurisée de sorte que la quantité d'oxyde d'éthylène non réagi dans le réacteur sous conditions adiabatiques en cas de perte de refroidissement ne puisse jamais occasionner une température qui peut donner lieu à une décomposition d'oxyde d'éthylène ou d'un produit de réaction.

Action:

- fermer 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.

Réf. [8]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Trop d'oxyde d'éthylène présent dans la phase liquide

Points d'attention: voir source de cause Input de chaleur dû une réaction de runaway

M5 Concentration maximale d'oxyde d'éthylène dans la phase gazeuse

On peut utiliser des analyseurs en continu pour contrôler la concentration en oxyde d'éthylène dans la phase gazeuse.

Si l'on opte pour des analyseurs non continu, alors il faut porter une attention particulière au cycle temporel de l'analyseur pour éviter des situations non sûres.

Actions :

- donnent une alarme si la concentration approche le domaine d'explosion;

- ferment 2 vannes indépendantes en série sur la tuyauterie d'alimentation en oxyde d'éthylène.

Réf. [8]

Couche: Sécurité


Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Trop d'oxyde d'éthylène présent dans la phase gazeuse

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

<p>Sous-système</p> <p>Tour distillation, stripper, absorbeur, scrubber</p>	 <p>Division du contrôle des risques chimiques</p>
---	---

1. Description sous-système

Installation: Production/Traitement

Section: Utilisateurs d'oxyde d'éthylène

Appareils de procédé dans lesquels un flux contenant de l'oxyde d'éthylène est soumis à un traitement (purification). La purification de flux d'oxyde d'éthylène se retrouve dans des installations où l'oxyde d'éthylène est fabriqué et ensuite purifié. Dans les installations qui utilisent uniquement l'oxyde d'éthylène, on retrouve éventuellement seulement un scrubber pour purifier les effluents gazeux des traces d'oxyde d'éthylène.

Liste des sources de causes:

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

- Décomposition d'oxyde d'éthylène

Liste des étapes de libération:

2. Sources de causes et mesures correspondantes

Décomposition d'oxyde d'éthylène

Phénomènes engendrant des tensions sur l'enveloppe

Phénomènes engendrant une pression élevée

Description:

Nature des tensions: Pression élevée

Causes:

O1 Température élevée

OU O1.1 Contact avec une surface chaude (M1)

OU O1.1.1 Réactions dans l'isolation autour de l'appareil (M2)

Des fuites d'oxyde d'éthylène peuvent initier des réactions complexes dans l'isolation:

- autopolymérisation
- réaction pour former du polyéthylène glycol (avec de l'eau)
- oxydation.

La grande surface spécifique du matériau d'isolation et la présence éventuelle de rouille jouent ici un rôle de catalyseur. Ces réactions peuvent sommeiller longtemps et soudain donner lieu à des points chauds locaux qui chauffent très fort la paroi de l'appareil.

ET O1.1.1.1 Petite fuite d'oxyde d'éthylène (M3;M4;M5;M6;M7;M8)

Une très petite fuite comme une fissure, qui libère au max quelques centaines de g par heure, peut suffire. Après un certain temps, il y aura suffisamment d'oxyde d'éthylène libéré pour produire la chaleur de réaction nécessaire.

ET O1.1.1.2 Matériau d'isolation poreux, absorbant avec une grande surface spécifique (M9)

OU O1.1.2 Feu externe

OU O1.1.3 Surface d'un échangeur de chaleur (M10;M11)

OU O1.2 Autopolymérisation de l'oxyde d'éthylène

O1.2.1 Catalyse par des contaminations

OU O1.2.1.1 Impuretés restant après nettoyage (M12)

OU O1.2.1.2 Rouille

ET O1.2.1.2.1 Présence d'oxygène

ET O1.2.1.2.2 Matériau de construction sujet à la corrosion (M13)

Etapes de libération:

Mesures:

Influence sur une cause

M1 Eviter les endroits où les vapeurs d'oxyde d'éthylène stagnent

Lorsque des vapeurs stationnaires d'oxyde d'éthylène viennent en contact avec une source de chaleur, cette vapeur peut rapidement s'échauffer jusqu'à ce que l'autodécomposition soit atteinte.

Action:

- éviter les lignes d'instrumentation où la vapeur d'oxyde d'éthylène peut stagner;
- éviter les points morts et les morceaux de tuyauteries non utilisés.

Réf. [16], [17]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Contact avec une surface chaude

M2 Manteau d'azote autour de la colonne

Il s'agit d'un nouveau concept dans lequel on n'utilise plus d'isolation, mais la colonne est entourée d'un manteau qui est rinçé en continu avec de l'azote, où il y a une détection de fuite.

Réf. [9]

Couche: Procédé

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Réactions dans l'isolation autour de l'appareil

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique

- M3 Limitation des liaisons par bride**
 Le moins possible de liaisons par brides, mais quand même en suffisance pour ouvrir les lignes pour l'élimination des polymères.
 Réf. [4], [16], [17], [19], [25]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène
- M4 Aucune liaison vissée**
 Réf. [22]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène
- M5 Peinture anti-corrosion**
 Protège l'appareil contre la corrosion et prévient donc les fuites.
 Réf. [22]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène
- M6 Anneaux d'étanchéité appropriés**
 Le matériau d'étanchéité doit explicitement (attestation du fabricant) avoir été testé pour usage avec de l'oxyde d'éthylène dans les circonstances données de pression et de température.
- A utiliser:
- polytetrafluoroéthylène (PTFE) résiste chimiquement à l'oxyde d'éthylène. Il est cependant facilement déformable. PTFE peut cependant être utilisé ainsi dans les joints de vannes. Pour avoir plus de stabilité au niveau de la forme, on peut utiliser un joint en spirale de PTFE avec un anneau interne et externe en métal.
 - grafoil: anneaux en acier inoxydable remplis de graphite (98% de graphite pur)
 - pour des pressions élevées : brides tand en groef (nut und feder) (dentelées et rainurées?)
- A ne pas utiliser:
- amiante ou matériaux remplis d'amiante tels que Compressed Asbestos Fibre (CAF)
 - Joints en PTFE remplis de fibres de verre ou de céramique. La matrice de remplissage absorbe l'oxyde d'éthylène, le polymère gonfle et l'étanchéité est perdue.
 - caoutchouc
- Réf. [4], [8], [10], [15], [22], [29]
Couche: Procédé *Type: Passives*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène
- M7 Tests sur la formation de polyéthylène glycol dans l'isolation**
 Tests de routine sur le matériau d'isolation sur la formation possible de polyéthylène glycol (uniquement là où il y a de l'isolation prédisposée pour ce phénomène)
 Réf. [17]
Couche: Sécurité *Type: Inspection &entretien*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène
- M8 Tests de fuite**
 Tests routiniers des endroits où le risque de fuite est augmenté.
 Réf. [16], [17], [19], [25]
Couche: Sécurité *Type: Inspection &entretien*
 Influence sur cause: Petite fuite d'oxyde d'éthylène

M9 Systèmes appropriés d'isolation à la chaleur

Les systèmes d'isolation utilisés pour l'oxyde d'éthylène doivent satisfaire aux conditions suivantes :

- résistance au feu suffisamment grande;
 - isolation au froid suffisante;
 - chimiquement inerte vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène;
 - imperméable (pas d'isolation poreuse, avec une grande surface spécifique);
 - protection contre la corrosion sous l'isolation;
 - le manteau métallique autour de l'isolation doit avoir une résistance au feu et à la corrosion suffisante.
- Une description plus détaillée est reprise dans la partie 1 'Propriétés de l'oxyde d'éthylène'.

Exécution:

- mousse de verre (foam glass) avec une structure cellulaire fermée
- sous l'isolation: une couche de peinture résistant à la corrosion ou de l'acier inoxydable
- manteau métallique: acier galvanisé, acier inoxydable, fer blanc

A éviter:

- manteau en aluminium, car faible résistance au feu et réaction thermique possible avec acier rouillé en cas de feu
- laine de verre
- laine minérale, amiante, silicate de magnésium et calcium: absorbe l'eau de l'environnement, qui engendre de la corrosion externe sous l'isolation;
- isolation contenant des oxydes réactifs comme les oxydes de magnésium et de fer
- isolation contenant des chlorures ou des halides, car ces derniers engendrent du stress corrosion cracking dans l'acier inoxydable

Réf. [4], [6], [7], [8], [10], [22], [29]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Matériau d'isolation poreux, absorbant avec une grande surface spécifique

M10 Limiter la température du fluide caloporteur

Utiliser par exemple de la vapeur basse pression ou de l'eau chaude pour le chauffage.

Pas de chauffage électrique ou par le feu.

Réf. [4], [6]

Couche: Procédé

Type: Passives

Influence sur cause: Surface d'un échangeur de chaleur

M11 Sécurité sur le niveau de liquide

Il faut s'assurer que du côté de l'oxyde d'éthylène, il y ait suffisamment de contact entre le liquide et toutes les surfaces d'échange de chaleur. De cette manière, on évite que les vapeurs n'atteignent des températures qui sont largement plus hautes que celle du point d'ébullition de la phase liquide en équilibre.

Réf. [18]

Couche: Sécurité

Type: Boucles de sécurité

Influence sur cause: Surface d'un échangeur de chaleur

Fiabilité

Est repris dans un programme d'inspection périodique.

Exécution

Eviter autant que possible l'instrumentation qui contient des lignes d'impulsion avec de l'oxyde d'éthylène. Si ce n'est pas possible, les lignes d'impulsion doivent avoir un diamètre de minimum 12 mm et être les plus courtes possible.

L'usage de transmetteurs de pression "remote diaphragm sealed differential", de tube plongeur "blubber", de mesures de niveau par ultrason, radar et nucléaires réduisent la possibilité d'avoir une mauvaise indication du niveau occasionnée par la formation de polymères.

Réf. [4], [29]

M12 Nettoyage et séchage approfondis avant mise en service.

Après ouverture et/ou inspection, l'équipement doit être nettoyé avec soin de sorte que rien ne subsiste (surtout aucune humidité).

La nécessité d'avoir un nettoyage approfondi est reprise dans la procédure de mise en service.

La manière dont le nettoyage doit avoir lieu est reprise dans une instruction.

Réf. [4], [6], [8], [16]

Couche: Contrôle

Type: Procédurier

Influence sur cause: Impuretés restant après nettoyage

M13 Enveloppe en matériau résistant à la corrosion

Matériaux de construction:

- acier nettoyé en profondeur
- l'acier inoxydable est préférable si:
 - longs temps de séjour
 - $T > 50^{\circ}\text{C}$
 - mélanges corrosifs tels que eau et oxyde d'éthylène
 - tuyauteries complexes difficiles à nettoyer
 - fines tuyauteries d'instrumentation
- passivation si l'on utilise du "mild steel".

Réf. [4], [7], [8], [10], [22], [23], [26]

Couche: Enveloppe

Type: Passives

Influence sur cause: Matériau de construction sujet à la corrosion

Influence sur une mesure

M14 Procédure pour la vidange des tuyauteries/appareils contenant de l'OE

La manière dont les appareils ou tuyauteries sont vidés de l'oxyde d'éthylène, doit faire l'objet d'une procédure écrite.

Cette dernière contient les étapes suivantes:

- drainer l'oxyde d'éthylène de la tuyauterie ou de l'appareil
 - rincer la tuyauterie ou l'appareil avec de l'azote
 - rincer avec de l'eau chaude ($T > 11^{\circ}\text{C}$) ou avec du méthanol
 - il n'est pas conseillé de faire fondre complètement les hydrates, car pour ce faire une température trop élevée est nécessaire
 - l'eau de rinçage doit être traitée avec les mêmes mesures de précaution que l'oxyde d'éthylène pure
 - pour éviter les dépôts de polymères : laver avec des condensats de max 40°C
 - ne pas utiliser de vapeur à cause du risque de formation de polyglycol (difficile à éviter)
 - drainer l'eau de rinçage
 - enlever toute trace d'eau et d'oxygène de la tuyauterie ou de l'appareil en séchant avec un gaz inerte.
- Cela évite la rouille. La concentration en oxygène doit être inférieure à 0,3%.

Réf. [4], [8], [10], [22]

Couche: Procédé

Type: Procédurier

Influence sur mesure: Nettoyage et séchage approfondis avant mise en service.

3. Etapes de libération et mesures correspondantes

Annexe 2: Distances de sécurité

Pour l'implantation des lieux de stockage d'oxyde d'éthylène, il est fait référence aux codes existants pour le stockage de LPG [4,8].

Tableau 1: distances de sécurité selon l'AR du 21 octobre 1968 concernant les dépôts, en réservoirs fixes non réfrigérés, de gaz propane et de gaz butane liquéfiés commerciaux ou de leurs mélanges

Distances entre les ouvertures d'un local d'habitation ou de travail non soumis à l'interdiction de feu nu, des voies publiques, des propriétés voisines et:

Capacité totale des réservoirs Q_{tot} (m^3)	Réservoirs aériens de LPG (m)	Réservoirs enterrés de LPG (m)	soupapes, pompes, bouches de remplissage pour le LPG (m)
$Q \leq 3$	5 (3 m des voies publiques et des propriétés voisines)	2,5	5 (3 m des voies publiques et des propriétés voisines)
$3 < Q < 5$	5		5
$5 \leq Q < 10$	7,5		
$10 \leq Q < 25$	10		
$25 \leq Q < 50$	15		
$50 \leq Q < 250$	25		
$Q \geq 250$	35		

Les distances mentionnées aux points 1 et 2 peuvent être diminuées si un écran est présent, à condition que ce dernier ne soit pas un obstacle pour la ventilation et pour l'eau de refroidissement des pompiers. Néanmoins les distances de sécurité doivent toujours être respectées, SI POSSIBLE SANS UTILISER UN ECRAN.

Tableau 2: Distances de sécurité selon un code ICI

Distance entre le réservoir sous pression et:

Les limites du terrain, les installations de procédé et les sources fixes d'ignition	45 m 30 m 23 m 15 m	C_3 's C_4 's Chlorure de méthyl, Chlorure de vinyl et Méthylvinyléther Chlorure d'éthyl et Méthylamines
Bâtiment contenant des substances combustibles	15 m	
Installation de (dé)chargement pour camions(wagons)-citernes	15 m	
Lignes à haute tension et piperacks	15 m	
Autres conduites d'électricité, tuyauteries importantes et tuyauteries augmentant le danger	7,5 m	
Entre réservoir sous pression	$\frac{1}{4}$ de la somme des diamètres des réservoirs	
Réservoirs de stockage à basse pression, refroidis	15 m de l'encuvement et 30 m de la paroi du réservoir	
Réservoirs de stockage de liquides inflammables	15 m de l'encuvement	

Tableau 3: Distances de sécurité entre réservoirs et bâtiments offsite (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
Belgique	7,5 / 2,5 E	25 / 2,5 E	35 / 2,5 E (à partir de 250 m ³)	
Allemagne	30 E	30 / 50 E	150 / 120 E (à partir de 675 m ³)	300
Pays-Bas	40 (réservoir non protégé) 20 (arrosage, pas de risque de BLEVE)	120 / 90 E (bâtiments isolés) 300 / 200 E (magasins, écoles, hôpitaux)	basées sur le risque	
Angleterre	Basées sur les risques			
USA	3	15	91	122

E = enterré

Tableau 4: Distances entre réservoirs et bâtiments onsite (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
Belgique	7,5 / 2,5 E	25 / 2,5 E	35 / 2,5 E (à partir de 250 m ³)	
Allemagne	5 (soutirage liquide) 3 (soutirage vapeur) 3 E	10 5 E	20 10 E	30 15 E
Pays-Bas	15 (soutirage liquide) 7,5 (soutirage vapeur, non protégé) 5 (soutirage vapeur, arrosage)	15 (soutirage liquide, protégé ou non) 7,5 (soutirage vapeur, protégé ou non)	Dépendant des zones de rayonnement thermique mais toujours au moins 15 m	
Angleterre	7,5 (3,75 avec mur coupe-feu) 3 E 7,5 E aux soupapes	15 (7,5 avec mur coupe-feu) 3 E 7,5 E aux soupapes	30 (15 si mur coupe-feu) 3 E 15 E aux soupapes	
USA	3	15	91	122

Tableau 5: Distances entre des réservoirs de LPG (m)

Q (m ³)	5	50	1000	10.000
Belgique	toujours 1 m minimum			
Allemagne	1/2 diamètre du réservoir avec le plus grand diamètre (au moins 1 m)			
Pays-Bas	Dépend de beaucoup de paramètres. Difficile à résumer.			
Angleterre	1 1,5 E	1,5 1,5 E	1/4 de la somme des diamètres des réservoirs adjacents	3
USA	1/4 de la somme des diamètres de 2 réservoirs adjacents (min. 1,5 m)			

Tableau 6: Distances de sécurité relatives au (dé)chargement de gaz combustibles suivant CPR 8-3

<p>Stations de (dé)chargement pour camions-citernes</p> <ul style="list-style-type: none"> * situées au moins à 15 m des limites du terrain * distance entre les camions-citernes d'au moins 5 m * distance avec réservoir enterré ou aérien = 15 m
<p>Stations de (dé)chargement pour wagons-citernes</p> <ul style="list-style-type: none"> * situées au moins à 15 m des limites du terrain * distance avec réservoir enterré ou aérien = 15 m * une seule voie peut être utilisée à la fois pour le (dé)chargement d'un ou plusieurs wagons * la distance entre le(s) wagon(s) qui (dé)chargent et les autres wagons est d'au moins 20 m * la voie servant pour le (dé)chargement est située au moins à 30 m de la voie principale
<p>Stations de (dé)chargement de bateaux</p> <ul style="list-style-type: none"> * située dans les limites du terrain * distance minimale avec les réservoirs = 15 m * distance minimale entre 2 bateaux = 10 m <p>La distance entre l'emplacement d'un bateau et ...</p> <ul style="list-style-type: none"> * ... le réservoir de stockage ≥ 15 m ? * ... une station de (dé)chargement par wagons ou camions -citernes ≥ 15 m ? * ... une station de remplissage de bouteilles ≥ 15 m ? * ... un deuxième bateau ≥ 10 m ?
<p>Stations de remplissage de bouteilles</p> <ul style="list-style-type: none"> * distance minimale avec réservoir enterré = 5 m * distance minimale avec réservoir aérien équipé d'arrosage = 15 m

GS 40

Min. 20 m entre le (dé)chargement bateau et des bâtiments, récipients ou réservoirs de stockage et sources d'ignition connues

Min. 30 m entre le (dé)chargement bateau et les limites du terrain et entre les bateaux.

ANNEXE 3 : Liste de vérification

ENTREE – GENERALITES	
Contrôle d'accès	
Indication de l'interdiction de fumer, de flamme nue et de GSM	
Hydrants facilement reconnaissables (rouge)	
Hydrants protégés contre les dégâts mécaniques (circulation routière)	
Tuyauteries clairement identifiées (couleur)	
Les tuyauteries aériennes sont protégées contre les impacts de la circulation	
Pas de morceaux de tuyauteries en cul-de-sac	
Tuyauteries en pente vers un point de drainage	

RESERVOIRS DE STOCKAGE POUR OXYDE D'ETHYLENE	
Présence d'extincteurs, d'une installation fixe d'extinction	
Présence d'une installation de sprinklage	
Indication sur chaque réservoir: <ul style="list-style-type: none"> • du numéro du réservoir • du nom du liquide stocké • des symboles de danger • de la capacité de stockage 	
Distance suffisante entre les réservoirs et les limites du terrain	
Protégé contre l'impact mécanique de la circulation routière	
Les soupapes de sécurité ne peuvent être isolées / avec système de cadenas	
Les soupapes de sécurité débouchent à un endroit sûr	
Mesure de la pression entre le disque de rupture et la soupape de sécurité	
Placement des détecteurs de gaz suffisamment près du sol	
Sol suffisamment en pente en dessous des réservoirs afin d'éviter que l'oxyde d'éthylène libéré ne s'accumule sous les réservoirs	
Absence de débris inflammables ou de végétation inflammable dans l'encuvement	
Pompes ou compresseurs à distance de sécurité des réservoirs	

DECHARGEMENT DE CAMIONS (WAGONS)-CITERNES D'OXYDE D'ETHYLENE LIQUIDE	
Présence d'extincteurs, d'une installation fixe d'extinction	
Présence d'une installation de sprinklage	

Surveillance continue pendant le (dé)chargement	
Localisation des détecteurs de gaz	
Localisation des arrêts d'urgence	
Présence de cales pour roues/mécanisme de déraillement	
Présence de barrières temporaires et de panneaux d'avertissement	
Présence d'une liaison équipotentielle avec interlock	
Revêtement de sol suffisamment conducteur (pas d'asphalte, résines époxy)	
Tuyaux flexibles en bon état	
Système de rangement approprié pour les flexibles	
Ecoulement de fuite liquide de manière à ne pas s'accumuler en dessous du camion(wagon)-citerne	
Présence de soupapes d'expansion thermique sur les tuyauteries pouvant être isolées	
Présence de rince œil et de douches de secours	

POMPE	
Localisation de détecteurs de gaz	
Détection de feu	
Présence d'une installation de sprinklage	