

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique



**Département Maitrise des Risques Industriels et
environnementaux**

Entreprise GENERAL ELECTRIC

Filière QHSE-GRI

**Mémoire de Projet de Fin d'Études en vue de l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'État en QHSE-GRI**

Intitulé

**Évaluation des risques et amélioration de la prévention dans la
station de décapage chimique au niveau d'Algesco GE**

REDJEM Rania Hassina et TCHEKIKEN Fahima

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017

Composition du jury :

Présidente	Mme. HARIK Djamila	Professeur, ENP
Rapporteurs	Mr. CHERGUI Abdelmalek	Professeur, ENP
	Mr. KERTOUS Aboubakr	Maître assistant, ENP
	Mr. BOUSBAI Badreddine	Manager HSE GE
Examineurs	Mr. BENMOKHTAR Amin	Maître assistant, ENP
	Mme. HAOUCHINE Ouzna	Maître de conférences, ENP
	Mr. NAMANE Abdelkader	Maître de conférences, ENP

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



École Nationale Polytechnique



**Département Maîtrise des Risques Industriels et
environnementaux**

Entreprise GENERAL ELECTRIC

Filière QHSE-GRI

**Mémoire de Projet de Fin d'Études en vue de l'obtention
du diplôme d'Ingénieur d'État en QHSE-GRI**

Intitulé

Évaluation des risques et amélioration de la prévention dans la
station de décapage chimique au niveau d'Algesco GE

REDJEM Rania Hassina et TCHEKIKEN Fahima

Présenté et soutenu publiquement le 18/06/2017

Composition du jury :

Présidente	Mme. HARIK Djamila	Professeur, ENP
Rapporteurs	Mr. CHERGUI Abdelmalek	Professeur, ENP
	Mr. KERTOUS Aboubakr	Maître assistant, ENP
	Mr. BOUSBAI Badreddine	Manager HSE GE
Examineurs	Mr. BENMOKHTAR Amin	Maître assistant, ENP
	Mme. HAOUCHINE Ouzna	Maître de conférences, ENP
	Mr. NAMANE Abdelkader	Maître de conférences, ENP

ملخص

هذا العمل يرمي الى تقييم المخاطر في محطة الكشط الكيميائي الجيسكو وذلك باعتبار هذه تفصيليا وصفا تتطلب الخطوة هذه المحطة مصدر للخطر كخطوة اولى ثم كمستهدف كخطوة ثانية باستخدام الدراسة من الجزء هذا ويتم. المستخدمة الكيميائية والمواد عملة معالجة طريقة التثبيت، للمعدات القسم هذا ويتناول. هدفا تحليل محطة يعتبر الثاني، النهج في. المخاطر وتحليل تحديد من مختلفة أساليب النهجين هذين وتستكمل. المحطة حادث الكيميائية تجريد على وتأثيرها الموقع داخل المحتملة الأخطار وقد المهمة، لإنهاء. التجريبية والبرامج البيانات باستخدام وذلك تنتقد، المخاطر عواقب من الكمي بواسطة وشدها وجدت المخاطر من للحد التصحيحية والإجراءات السلامة حواجز اقترحت

المفتاحية الكلمات : الحرارة الطارد التفاعل المخاطر، تحليل كيميائي، تجريد المخاطر، تقييم

Summery

The objective of this work is to evaluate the risks in the chemical stripping station used to process surfaces of gas turbine parts in Algesco. Two approaches have been adopted in the risk study. The first is to consider the stripping station as a source of danger. This step requires a detailed description of the plant equipment, the process for processing the parts and the chemicals used. This part of the study is carried out using different methods of identification and risk analysis. In the second approach, the chemical pickling station is considered as a target. This section assesses the hazard potentials in the site and their impacts on the chemical stripping station in the event of an accident. These two approaches are complemented by quantification of the consequences of the risks considered critical, using experimental results and software. To close the work, safety barriers and corrective measures were proposed to reduce the risks found and their severity.

Keywords: Risk assessment, chemical stripping, risk analysis, toxic cloud, exothermic chemical reaction.

Résumé

Le présent travail a pour objectif l'évaluation des risques dans la station de décapage chimique servant au traitement de surfaces de pièces relatives aux turbines à gaz à Algesco. Deux approches ont été adoptées dans l'étude des risques. La première consiste à considérer la station de décapage comme une source de danger. Cette étape requiert une description détaillée de l'installation, et des produits chimiques utilisés. Cette partie de l'étude est réalisée à l'aide de différentes méthodes d'analyse de risques. Dans la deuxième approche, la station de décapage chimique est considérée comme étant une cible. Cette partie traite les potentiels de dangers dans le site et leurs impacts sur la station en cas d'accident. Ces deux approches sont complétées par une quantification des conséquences des risques jugés critiques, à l'aide de résultats expérimentaux et des logiciels. Pour clôturer le travail, des barrières de sécurité ont été proposées afin de réduire les risques trouvés et leur gravité.

Mots clés : Evaluation des risques, décapage chimique, analyse des risques, nuage toxique, réaction exothermique.

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail :

A Yazid, mon frère qui est parti très tôt. J'aurais souhaité t'avoir à mes côtés et te voir fier de moi. Repose en paix.

A ma source de tendresse, ma mère. Sans toi je n'aurais eu le courage de réaliser ce travail. Merci pour ton amour, ta douceur et ton soutien. Tu es mon modèle.

A mon père, ce travail est le fruit de ces longues années de sacrifices et de privation pour me fournir tout ce dont j'ai besoin. Tu es et tu resteras pour toujours la raison de ma réussite.

A la meilleure sœur que peut nous offrir la vie, pour son assistance et ses précieux conseils. Nous n'aurions pas pu réaliser ce travail sans toi.

A ma chère mimi, merci pour ton soutien pendant ces durs moments.

A ma meilleure Racha et, Amina, Majda, Amira, Fatima et toutes mes copines qui m'ont soutenue durant cette période.

A mes princesses laarayess.

A ma famille et mes amis qui me sont chers.

Fahima

Dédicaces

Je voudrais dédier ce travail à mes parents, mes frères et tous ceux qui m'ont soutenue tout au long de cette période.

Rania

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la préparation du mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en Qualité Hygiène, Sécurité, Environnement et Gestion des Risques Industriels (QHSE-GRI).

Nos plus vifs remerciements vont tout d'abord à ALLAH tout puissant pour la force qu'il nous a donné lors de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier nos encadreurs Monsieur A. Chergui Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, Monsieur A. Kertous Maître-assistant à l'ENP, et Monsieur B. Bousbai Manager HSE à Algesco GE, pour leur disponibilité constante, leur suivi et leur rigueur scientifique qui ont contribué à l'exceptionnel encadrement dont nous avons bénéficiées.

Par ailleurs, nous remercions Monsieur R. Kerbachî professeur à l'ENP pour les précieux conseils qui nous ont guidées dans notre étude.

Nos remerciements s'adressent également à Madame O. Haouchine Maître de conférences et Madame D. Harik Professeur à l'ENP, de nous avoir accordé leur temps et leur savoir et aussi d'avoir examiné notre travail.

À Monsieur le Professeur A. Namane et Monsieur A. Benmokhtar Maître-assistant à l'ENP en tant qu'examineurs pour l'effort prodigué afin de corriger et d'apporter la touche finale au projet.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale	17
Introduction.....	20
1. Présentation de l'entreprise :.....	20
2. Algesco	21
2.1. Informations générales	21
2.1.1. GE Oil & Gas	21
2.1.2. Algesco.....	21
2.2. Services et Fonctions :.....	22
2.2.1. Services de maintenance	22
2.2.2. Services de réparation	22
2.2.3. Technologies et expertise	22
2.2.4. Assistance technique	22
2.3. Description du centre de maintenance et réparation d'Algesco	22
2.4. Activités du centre de maintenance Algesco	24
2.4.1. Traitement thermique :.....	24
2.4.2. Elimination du revêtement usé.....	24
2.4.3. Revêtement thermique :	24
2.5. Zone de stockage de l'atelier	25
3. Problématique et objectifs.....	25
Conclusion	26
Chapitre 2 : Gestion des risque	
Introduction.....	28
1. Définition de la gestion des risques	28
2. Processus de gestion des risques.....	28
3. Schéma du processus de Gestion Des Risques (Guide ISO/CEI 51).....	29
3.1. Analyse des risques	29
3.2. Evaluation des risques	29
3.3. Acceptation du risque.....	29
4. Méthodes utilisées pour la gestion de risque	30
4.1. Analyse préliminaire des risques :	30
4.2. Méthode AMDEC	32

Table des matières

4.3. Arbre de Défaillances :.....	34
4.4. Analyse par Arbre Des Evénements.....	36
Conclusion	38
Chapitre 3 : Décapage chimique – Procédés et risques	
Introduction.....	40
I. Procédé de décapage chimique.....	40
1. Description du process de décapage chimique.....	40
2. Stockage des substances chimiques	42
3. Neutralisation des vapeurs acides	43
Principe de fonctionnement de la tour de lavage	43
II. Spécifications techniques de l’installation de décapage	44
1. Cuves de base	44
1.1. Matériaux et dimensions	44
1.2. Vidanges et alimentations	44
1.3. Cuves pour chauffage des solutions chimiques.....	45
1.4. Aspiration des vapeurs émanées par les cuves.....	45
2. Robots et équipements reliés.....	46
2.1. Les robots	46
2.2. Chemins de roulement type "bord de cuve"	46
2.3. Ensemble d’aspiration	46
3. Filtration des solutions chimiques.....	47
3.1. Groupes filtrants :.....	47
3.2. Connexion pompe filtres :.....	47
3.3. Les types des pompes :.....	47
4. Armoire de commande automatique	47
III. Produits utilisés dans le décapage chimique.....	48
1. Nature des produits de décapage.....	48
2. Propriétés physico-chimiques des produits de décapage	48
3. Dangerosité des substances utilisées dans le décapage chimique	49
IV. Accidents répertoriés dans des unités de traitement et revêtements de métaux	49
1. Risques professionnels d’origine chimique.....	49
2. Risques professionnels des solutions utilisées dans le décapage	49
V. Les accidents industriels majeurs.....	50
1. Définition	50
2. Nature chimique des risques industriels majeurs	50
3. Accidentologie et retour d’expérience	50
4. Conséquences d’accidents majeurs	51

Table des matières

5. Risques majeurs relatifs aux substances utilisées dans le décapage chimique	51
5.1. Déversement d'un produit toxique	52
5.2. Formation d'un nuage toxique	52
Conclusion	52
Chapitre 4 : Application des méthodes d'analyse de risque	
Introduction	54
I. Décomposition fonctionnelle de l'installation de décapage chimique	54
II. Application de la méthode APR	58
1. Le niveau de criticité des risques sans barrière de sécurité	58
2. Le niveau de criticité réelle des risques	58
3. Interprétation des résultats avec barrière de sécurité	59
4. Comparaison des résultats de criticité avec et sans barrières de sécurité	60
III. Application de la méthode AMDEC	60
1. Niveau de criticité des risques sans détection	60
2. Niveau de criticité des risques avec détection	61
3. Influence de la détection sur la criticité	62
IV. Application de la méthode AdD	63
1. Listing des évènements redoutés	63
2. ER1 : Fuite acide/base au niveau du stockage	63
2.1. Fuite d'un seul acide	63
2.2. Fuite des acides	64
2.3. Fuite de la base	64
2.4. Probabilité d'occurrence de la fuite au niveau du stockage	65
3. ER2 : Fuite acide/base au niveau de la salle des opérations	66
3.1. Fuite d'une solution d'acide	66
3.2. Fuite de la base	67
3.3. Probabilité d'occurrence de la fuite au niveau de la salle des opérations	67
4. ER3 : Mélange acide-base (M)	68
4.1. Au niveau du stockage (M1)	68
4.2. Au niveau de la salle des opérations (M2)	68
5. ER4 : Echappement des gaz acides de la tour de lavage	69
6. Interprétation des résultats de l'AdD	70
V. Application de la méthode AdE	70
1. Fuite de l'acide au niveau du stockage	70
2. Fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations	71
3. Interprétation des résultats	72

Table des matières

Conclusion	72
Chapitre 5 : Décapage chimique – cible de danger	
Introduction.....	74
I. Explosion du four	75
1. Dangersité du gaz	75
2. Explosion de l'hydrogène.....	75
3. Effet de l'explosion du four sous vide sur la station de décapage chimique ..	76
II. Explosion des réservoirs de stockage	76
1. Composition des réservoirs de stockage	77
2. Risque de BLEVE	77
3. Fréquence d'occurrence d'une surpression	77
4. Modélisation de l'explosion d'un silo d'azote	78
5. Résultats de la modélisation.....	78
5.1. Surpression en fonction de la distance	79
5.2. Périmètres des effets.....	79
5.3. Analyse des résultats	80
5.4. Interprétation des résultats	80
III. Explosion des bouteilles de propane/ acétylène.....	80
1. Propriétés des produits confinés.....	80
2. Modélisation de l'explosion des bouteilles de propane/Acétylène	80
2.1. Cas du propane :	81
2.2. Cas de l'acétylène.....	82
Conclusion	83
Chapitre 6 : Thermodynamique des réactions	
Introduction.....	85
I. Les réactions chimiques pouvant se produire dans la salle stockage	85
1. Réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium (R1).....	85
2. Réaction de l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de sodium (R2).....	86
3. Réaction de l'acide fluorosilicique avec l'hydroxyde de sodium (R3)	87
3.1. Méthode 1 : Calcul de l'énergie dégagée par R1 en utilisant la loi de Hess	87
3.2. Méthode 2 : En s'appuyant sur les énergies de liaison atomiques.....	87
4. Choix de la méthode expérimentale	88
II. Calorimétrie	88
1. Capacité calorifique d'un calorimètre	88
2. Calcul des enthalpies des différentes réactions de neutralisation par l'hydroxyde de sodium	89

Table des matières

2.1. Réaction avec l'acide chlorhydrique	89
2.2. Réaction avec l'acide phosphorique.....	90
2.3. Réaction avec l'acide fluorosilicique	90
3. Calcul des énergies émises par les réactions dans la salle de stockage.....	90
4. Variation de la température induite par les réactions	91
Effets sur la santé d'une exposition à la chaleur	92
Conclusion	93
Chapitre 7 : Modélisation de la dispersion des nuages toxique	
Introduction.....	95
I. Modélisation de la dispersion d'un nuage toxique	95
1. Les étapes de la modélisation.....	95
2. Type de gaz	95
3. Modèle de dispersion atmosphérique (modèle du panache Gaussien).....	96
4. Classes de stabilité atmosphérique	97
II. Toxicité aiguë.....	97
1. Seuils toxicologiques.....	97
2. Détermination des seuils de toxicité aiguë.....	98
2.1. Loi de Haber.....	98
2.2. Cas de l'acide chlorhydrique :.....	98
2.3. Cas de l'acide fluorosilicique.....	99
III. Modélisation de la dispersion des vapeurs acides avec ALOHA	100
1. Niveaux de toxicité aiguë.....	101
2. Données d'entrées	101
3. Résultats de la modélisation.....	102
3.1. Acide chlorhydrique.....	102
3.2. Acide fluorosilicique	102
3.3. Comparaison des résultats.....	103
3.4. Conclusion.....	104
IV. Modélisation de la dispersion des vapeurs acides avec PHAST.....	104
1. Données d'entrée.....	104
2. Résultats de la modélisation.....	104
2.1. Débit d'évaporation.....	105
2.2. Rayon de la nappe	106
2.3. Concentration en fonction de la distance	107
2.4. Seuils et effets d'exposition	112
3. Comparaison des résultats PHAST/ALOHA	114
Conclusion	114

Chapitre 8 : Réduction du risque	
Introduction.....	116
I. Actions correctives	116
1. Substitution du procédé de décapage chimique	116
2. Substitution des produits utilisés.....	117
3. La prévention collective	117
4. La prévention individuelle	117
4.1. La protection des mains.....	117
4.2. La protection du corps.....	117
4.3. La protection des yeux	117
4.4. La protection respiratoire	117
II. Barrières de sécurité existantes	118
III. Les barrières de sécurité à ajouter.....	119
1. Barrières de sécurité organisationnelles.....	119
1.1. Plan d'intervention d'urgence	119
1.2. Neutralisation de la nappe	119
1.3. Acquisition d'agents neutralisants	120
2. Barrières de sécurité d'ordre technique.....	121
2.1. Aspirateur pour acides et bases	122
2.2. Système d'aspiration de vapeurs dans la salle de stockage.....	122
2.3. Arrosoirs dans la salle de stockage	123
2.4. Cuves de rétention.....	123
2.5. Bassins de récupération dans la salle des opérations	124
2.6. Fosse de rétention.....	124
Conclusion	126
Conclusion générale.....	127
Bibliographie.....	129
Annexes.....	131

Liste des tableaux

Tableau 1 : Informations générales sur Algesco.....	21
Tableau 2 : Modèle de tableau de l'APR.....	31
Tableau 3 : Règle de l'algèbre de BOOLE.....	36
Tableau 4 : Dimension des cuves de stockage.....	43
Tableau 5 : Propriétés physicochimiques des produits utilisés et (16; 17).....	48
Tableau 6 : Catastrophes industrielles dues aux produits chimiques.....	50
Tableau 7 : Répartition des niveaux de risque sans barrière de sécurité par la méthode APR.....	58
Tableau 8 : Classement des risques selon leur criticité - méthode APR.....	59
Tableau 9 : Répartition des niveaux de risque avec barrière de sécurité - méthode APR.....	59
Tableau 10 : Classement des risques selon leur criticité sans détection - méthode AMDEC.....	60
Tableau 11 : Répartition des niveaux de risque sans détection - méthode AMDEC.....	61
Tableau 12 : Répartition des niveaux de risque avec détection - méthode AMDEC.....	61
Tableau 13 : Probabilités de défaillance des équipements menant à la fuite d'acide/base au niveau du stockage.....	65
Tableau 14 : Probabilités de défaillances des équipements menant à la fuite d'acide/base au niveau de la salle des opérations.....	67
Tableau 15 : Probabilité d'occurrence de défaillance des équipements induisant la défaillance de la tour de lavage.....	69
Tableau 16 : Résultats de l'AdD.....	70
Tableau 17 : Probabilité de défaillance de l'alarme au niveau du stockage.....	71
Tableau 18 : Probabilité de défaillance des équipements « barrières » au niveau de la salle des opérations.....	72
Tableau 19 : Récapitulatif des problèmes générés par une explosion au sein de GE.....	74
Tableau 20 : Effets de la surpression.....	74
Tableau 21 : Composition des réservoirs.....	77
Tableau 22 : Résultats de l'étude (22).....	77
Tableau 23 : Propriétés physiques du diazote.....	78
Tableau 24 : Données d'entrée du logiciel PHAST pour le calcul de la surpression en fonction de la distance.....	78
Tableau 25 : Propriétés des produits confinés.....	80
Tableau 26 : Données d'entrée de la modélisation de l'explosion des bouteilles de propane et d'acétylène.....	81
Tableau 27 : Enthalpie standard de formation des produits et réactifs de la réaction entre HCl et NaOH.....	85
Tableau 28 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide chlorhydrique.....	89
Tableau 29 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide phosphorique.....	90
Tableau 30 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide fluorosilicique.....	90
Tableau 31 : Nombre de moles des réactifs dans la salle de stockage.....	91
Tableau 32 : Energie libérée par les réactions acidobasiques.....	91
Tableau 33 : Classification de Pasquill de la stabilité atmosphérique (30).....	97
Tableau 34 : Seuils toxicologiques de l'acide chlorhydrique en fonction du temps d'exposition (32).....	99
Tableau 35 : Seuils toxicologiques de l'acide fluorosilicique en fonction du temps d'exposition.....	100
Tableau 36 : Données d'entrées de la modélisation ALOHA.....	101

Table des matières

Tableau 37 : Résumé des résultats de la modélisation des solutions acides avec le logiciel ALOHA.....	103
Tableau 38 : Données d'entrée du logiciel PHAST.....	104
Tableau 39 : Seuils de toxicité de la nappe de l'acide chlorhydrique en fonction de la concentration, de la distance et de la durée d'exposition.....	112
Tableau 40 : Seuils de toxicité de la nappe de l'acide fluorosilicique en fonction de la concentration, de la distance et de la durée d'exposition.....	112
Tableau 41 : Propriétés physicochimiques de l'hydroxyde de calcium.....	120
Tableau 42 : Quantités nécessaires à la neutralisation des acides par l'hydroxyde de calcium	120
Tableau 43 : Dimensions du bassin de récupération des solutions acides.....	124
Tableau 44 : Dimensions du bassin de récupération des solutions basiques	124
Tableau 45 : Volume des solutions d'acide et de la base	125
Tableau 46 : Dimensions de la fosse.....	125
Tableau 47 : Échelle de probabilité lors d'une estimation d'un risque – Cotation APR.....	131
Tableau 48 : Grille de gravité lors d'une estimation d'un risque – Cotation APR.....	131
Tableau 49 : Grille d'évaluation de la probabilité d'une situation – cotation AMDEC.....	132
Tableau 50 : Grille d'évaluation de la non-détection – cotation AMDEC	132
Tableau 51 : Dangerosité des substances chimiques utilisées pour le décapage chimique ...	133
Tableau 52 : Accidents industriels recensés	134
Tableau 53 : APR.....	136
Tableau 54 : AMDEC	139

Liste des figures

Figure 1 : Activités de General Electric.....	20
Figure 2 : Schéma du centre de maintenance (2).....	23
Figure 3 : Processus de gestion des risques	28
Figure 4 : Zone d'acceptabilité du risque	30
Figure 5 : Méthodologie AMDEC	33
Figure 6 : Processus de décapage chimique.....	41
Figure 7 : Emplacement des cuves de stockage dans le local de stockage	42
Figure 8 : Schéma de la tour de lavage de gaz.....	43
Figure 9 : Cuve de base de l'installation de décapage	44
Figure 10 : Composants cuves de base #1	45
Figure 11 : Composants cuves de base #2	45
Figure 12 : Cuve dotée de système de chauffage.....	45
Figure 13 : Gaine d'aspiration	46
Figure 14 : Les robots de déplacement	46
Figure 15 : Armoire de commande automatique	47
Figure 16 : Schématisation des conséquences d'accidents majeurs	51
Figure 17 : Méthode et moyens adoptés dans l'analyse de risque du décapage chimique.	54
Figure 18 : Schéma simplifié du processus de décapage chimique	55
Figure 19 : Criticité des risques sans barrières de sécurité par la méthode APR.....	58
Figure 20 : Criticité des risques avec barrières de sécurité - méthode APR.....	59
Figure 21 : Criticité des risques sans détection – méthode AMED	61
Figure 22 : Résultat final de l'AMDEC	62
Figure 23 : Arbre de défaillance de la fuite d'un seul acide au niveau du stockage.....	63
Figure 24 : Arbre de défaillance de la fuite des acides au niveau du stockage.....	64
Figure 25 : Arbre de défaillance de la fuite de la base au niveau du stockage	64
Figure 26 : Arbre de défaillance de la fuite d'une solution acide au niveau de la salle des opérations.....	66
Figure 27 : Arbre de défaillance de la fuite des solutions acides au niveau de la salle des opérations.....	66
Figure 28 : Arbre de défaillance de la fuite de la base au niveau de la salle des opérations ...	67
Figure 29 : Arbre de défaillance du mélange acide base au niveau du stockage.....	68
Figure 30 : Arbre de défaillance du mélange acide base au niveau de la salle des opérations	69
Figure 31 : Arbre de l'échappement des gaz acides de la tour de lavage	69
Figure 32 : Arbre des évènements de la fuite de l'acide au niveau du stockage	71
Figure 33 : Arbre des évènements de la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations	71
Figure 34 : Variation de la surpression en fonction de la distance (21)	75
Figure 35 : Zone de surpression critique (21).....	76
Figure 36 : Variation de la surpression due à l'explosion du silo d'hydrogène en fonction de la distance	79
Figure 37 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion du silo d'hydrogène	79
Figure 38 : Variation de la surpression due à l'explosion de la bouteille de propane en fonction de la distance.....	81
Figure 39 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion de la bouteille de propane.....	82

Liste des figures

Figure 40 : Variation de la surpression due à l'explosion de la bouteille d'acétylène en fonction de la distance.....	82
Figure 41 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion de la bouteille d'acétylène.....	83
Figure 42 : Proportion des 3 formes de l'acide phosphorique dans l'eau en fonction du pH..	86
Figure 43 : Structure atomique de l'acide fluorosilicique (24)	88
Figure 44 : Dispersion atmosphérique – modèle du panache Gaussien.....	96
Figure 45 : Seuil de toxicité et seuil de perception en cas d'émission accidentelle d'acide chlorhydrique	99
Figure 46 : Seuil de toxicité et seuil de perception en cas d'émission accidentelle d'acide fluorosilicique (33).....	100
Figure 47 : Modélisation de la dispersion de l'acide chlorhydrique par le logiciel ALOHA	102
Figure 48 : Modélisation de la dispersion de l'acide chlorhydrique par le logiciel ALOHA	103
Figure 49 : Variation du débit massique de l'évaporation de l'acide chlorhydrique en fonction du temps.....	105
Figure 50 : Variation du débit massique de l'évaporation de l'acide fluorosilicique en fonction du temps.....	105
Figure 51 : Variation du rayon de la nappe de déversement de l'acide chlorhydrique en fonction du temps.....	106
Figure 52 : Variation du rayon de la nappe de déversement de l'acide fluorosilicique en fonction du temps.....	107
Figure 53 : Concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 1$ min	108
Figure 54 : Concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 10$ min	108
Figure 55 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 1$ min	109
Figure 56 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 10$ min	109
Figure 57 : Concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 1$ min	110
Figure 58 : Concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 10$ min	110
Figure 59 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 1$ min	111
Figure 60 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 10$ min	111
Figure 61 : Périmètre de dispersion de l'acide chlorhydrique	113
Figure 62 : Périmètre de dispersion de l'acide fluorosilicique	113
Figure 63 : Spill kit (kit absorbant).....	118
Figure 64 : Pompe d'évacuation	118
Figure 65 : Typologie des barrières techniques de sécurité.....	122
Figure 66 : Aspirateur pour acides et bases	122
Figure 67 : Système d'aspiration des vapeurs.....	123
Figure 68 : Représentation graphique de la fosse	125

Liste des abréviations

AdD : Arbre De Défaillance
AdE : Arbre des Evènements
AEGL : Acute Exposure Guideline Levels
AFNOR : Association Française Normalisation
AIGESCO : Algerian Engineering Services Company
ALOHA : Areal Locations of Hazardous Atmospheres
AMDEC : Analyse des Mode de Défaillance et de ces Criticités
APR : Analyse Préliminaire des Risques
BIT : Bureau International du Travail
BLEVE : Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion
C : Criticité
CEI : Commission Electrotechnique Internationale
ED : Élément dangereux
ENS : Evènement Non Souhaité
ER : Évènement redouté
G : Gravité
GE : General Electric
H : Enthalpie
HVOF : High Velocity Oxygen Fuel
ISO : International Standards Organization
m : Masse
M : Masse molaire
n : nombre de mol
ND : Non Déterminé.
P : Probabilité
Patm = Pression atmosphérique
PE : polyéthylène
PHASt : Process Hazard Analysis Tool
PVC : Polychlorure de vinyle
Q : énergie calorifique
SD : Situation dangereuse
Spa : Société Par Actions
SPE : Société de Production de l'Electricité
SS : Sous système
T : Température
V : volume
 ρ : Masse volumique

Introduction générale

Dans le souci de diversifier l'économie algérienne et de favoriser le transfert de technologies et d'expériences, le gouvernement encourage le recours aux partenariats avec des multinationales et des conglomérats dans différents secteurs industriels. Schlumberger, Baker Hughes et autres grands groupes sont présents dans le pays depuis de nombreuses années déjà, mais l'entreprise qui est de plus en plus en vue ces dernières années reste General Electric, avec différents business tel que la maintenance et le montage de turbines, le dessalement des eaux de mer et la fourniture d'équipements médicaux.

La collaboration entre General Electric et les entreprises algériennes ne se limite pas qu'à un transfert technologique et un partage d'expériences. En effet des partenariats avec les plus grandes firmes en Algérie telles que SONELGAZ et SONATRACH ont donné naissance à des entreprises comme Algesco et GEAT. Ces entreprises à caractère industriel font intervenir des installations et des processus complexes et c'est dans ce contexte que la maîtrise des risques industriels apparaît comme un défi majeur.

La maîtrise des risques industriels n'est pas le défi de l'Algérie à elle seule, mais un problème partagé de par le monde où l'on observe des catastrophes qui coûtent la vie à maints individus et qui causent des pertes considérables pour les entreprises. Algesco ne fait pas exception à la règle, la maîtrise des risques est un défi fondamental et un objectif omni présent, sans cesse remis à niveau et amélioré et c'est dans cette perspective que la problématique de notre étude a été définie.

Algesco est un centre d'excellence de maintenance de turbine, regroupant plusieurs activités. L'entreprise a voulu que nous portions notre intérêt à l'activité de décapage chimique (THE STRIPPING PLANT), impliquant des quantités considérables de produits chimiques dangereux, la station de décapage chimique reste une grande inconnue en matière de risques majeurs, ayant été construite des années après le démarrage du centre, elle ne figure pas dans l'étude des risques initiale de l'entreprise.

Pour répondre aux inquiétudes de l'entreprise en cette matière, il nous a été demandé de mettre en lumière et d'étudier les risques provenant de cette station, afin que nous puissions proposer des recommandations à suivre et les améliorations nécessaires à mettre en place.

Le présent travail a ainsi pour objet l'évaluation des risques dans la station de décapage chimique. Cette étude évaluative s'intègre dans un processus de gestion globale des risques que l'on définira dans le premier chapitre.

Afin de réaliser une étude complète, deux approches complémentaires seront adoptées, la première consiste à considérer la station de décapage comme une source de danger pour étudier les risques intrinsèques des produits, des équipements et du process de décapage chimique. Cette étape requiert une description détaillée des équipements de l'installation, du procédé de traitement des pièces, et des produits chimiques utilisés.

Nous nous intéresserons dans le chapitre 3 aux spécifications techniques de l'installation, ainsi qu'aux propriétés des produits chimiques utilisés dans le process de décapage. Les spécifications techniques nous sont utiles lors de l'application des méthodes

d'analyse des risques. La connaissance des propriétés des produits chimiques est nécessaire pour pouvoir quantifier les conséquences des événements non souhaitables.

Dans le chapitre 4, nous appliquerons des méthodes d'identification et d'analyse des risques qualitatives afin de dégager les scénarios d'accidents les plus plausibles et des méthodes d'analyse de risques quantitatives pour calculer la fréquence d'apparition de ces scénarios.

Dans la deuxième approche, la station de décapage chimique sera considérée comme étant une cible. Cette approche nécessite d'élargir le périmètre de l'étude. Le chapitre 5 traitera les potentiels de dangers entourant la station de décapage et leurs impacts sur celle-ci en cas d'accidents majeurs.

Ces deux approches seront complétées par une quantification des effets des conséquences des événements redoutés dans les chapitres 6 et 7. Cette étape déterminante pour l'étude est accomplie à l'aide de résultats expérimentaux ainsi que des résultats de modélisation avec les logiciels PHAST et ALOHA. Cette partie de l'étude aura pour but de déterminer l'étendue et la gravité des conséquences. Les résultats seront quantifiés pour mieux agir dans la prévention des risques.

Pour clôturer le travail nous proposerons des barrières de sécurité et des mesures correctives afin de réduire la probabilité et la gravité des risques considérés d'après notre étude comme les plus critiques.

Chapitre 1 :

Mise en contexte

Introduction

Dans ce premier chapitre, il est nécessaire de commencer par présenter l'entreprise et ses différents processus afin d'avoir une meilleure compréhension des opérations et activités. En deuxième lieu, comprendre la problématique proposée par cette entreprise et le travail demandé.

1. Présentation de l'entreprise :

General Electric est une multinationale, leader et exportateur de produits électriques et électroniques pour la transmission, la distribution, le contrôle et l'utilisation de l'électricité. Cette multinationale impliquée dans plusieurs domaines d'activités, fournit des produits et des services diversifiés. Ces produits et services comprennent les moteurs d'avion, la production d'électricité, le traitement de l'eau, la technologie de sécurité, l'imagerie médicale, le financement des entreprises et des consommateurs, le contenu des médias et les produits industriels. La société exerce ses activités dans huit secteurs : l'énergie et l'eau, le pétrole et le gaz, la gestion de l'énergie, l'aviation, la santé, le transport, les appareils et l'éclairage et GE Capital.

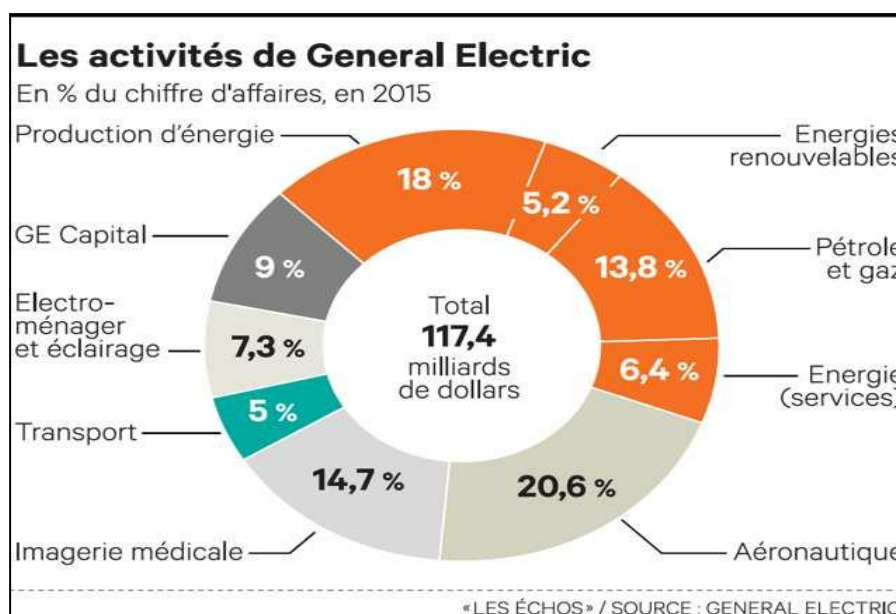


Figure 1 : Activités de General Electric

La Figure 1 permet de voir les différentes activités chiffrées de General Electric en 2015. Le secteur de l'énergie est celui qui y contribue le plus, suivi de l'aéronautique et de l'imagerie médicale pour enfin laisser place aux restes des secteurs cités ci-haut.

En Algérie, General Electric est présente dans différents secteurs, voici quelques exemples :

- Dans les eaux, avec sa station d'épuration des eaux usées à El Hamma – Alger ;

- Dans l'électricité, en tant que fournisseur d'équipement de génération d'énergie et les services connexes pour la Société Algérienne de Production de l'Electricité (SPE Spa) ;
- Dans la santé, avec les différentes solutions d'imagerie qu'il propose ainsi que d'autres technologies de pointe ;
- Dans l'aéronautique, avec son partenariat avec Air Algérie depuis plus de 25 ans.
- Dans la maintenance, avec sa filiale Algesco pour la maintenance et la réparation des turbomachines. C'est là où s'est déroulé notre stage.

2. Algesco

2.1. Informations générales

Algesco est une filiale de GE Oil&Gas née d'un partenariat entre General Electric, Sonatrach et Sonelgaz crée en 1993.

2.1.1. GE Oil & Gas

Le secteur d'activité GE Oil & Gas représente 13,8 % du chiffre d'affaire total de General Electric, soit l'équivalent de 16,20 milliards de dollars en 2016. Plus de 304 ateliers de GE sont présents dans les principales régions d'extraction et de production de pétrole et de gaz dans le monde. GE Oil & Gas s'intéresse à la conception et fabrication des systèmes de forage, des équipements pour les plates-formes de production, des compresseurs, des turbines, des réacteurs haute pression, ainsi qu'une large gamme d'équipements auxiliaires.

2.1.2. Algesco

A l'origine, elle était située à Hassi R'mel et s'occupait principalement de la maintenance des turbomachines sur site.

En 2010, Algesco inaugure un centre exclusivement dédié à la maintenance et réparation des turbomachines situé à Boufarik au sud-ouest d'Alger. Ce site, d'une superficie moyenne de près de 18300 mètres carrés et d'un investissement de 36 millions de dollars, compte plus de 200 employés spécialisés dans la réparation, l'ingénierie, le service sur site et d'autres fonctions de support. Ce centre est un pilier de l'industrie pétrolière, gazière et électrique en Algérie. (1)

Le Tableau 1 résume quelques informations de base à propos de l'unité

Tableau 1 : Informations générales sur Algesco

Localisation	Boufarik
Surface de terrain	18,300 m ²
Surface de l'Atelier	5,300 m ²
Grue	Up to 80T
Entrepôt	900 m ²
Baie de réception	1000 m ²
Surface de réception	680 m ²
Nombre d'Employés	220

2.2. Services et Fonctions :

2.2.1. Services de maintenance

Algesco s'occupe des interventions suivantes :

- Major Inspection/Hot GasPath Inspection/Combustion Inspection/ Liner and Transition.
- Piece Inspection/Borescopic inspection.
- Start-up / Installation & Commissioning.
- Modular Exchange/Troubleshooting.

2.2.2. Services de réparation

- Inspection complète - Réparation des composants et des rotors – Révision.
- Equipements : Turbines à gaz – TurboExpanders - Compresseurs Centrifuges et Alternatifs - Turbines à vapeur.

2.2.3. Technologies et expertise

GE jouit de plus de 30 années d'expérience dans l'exploration et la production, ayant forgé une solide expertise opérationnelle dans les secteurs du pétrole et du gaz. Elle s'appuie sur ses compétences ainsi qu'un ensemble innovant de technologies performantes afin de mettre à profit une gamme de solutions éprouvées pour aider les sociétés de l'industrie pétrolière et gazière.

2.2.4. Assistance technique

Algesco a pour mission d'assurer le bon fonctionnement des applications de forage avec une large gamme de services d'assistance disponibles pour répondre aux besoins du marché et pour améliorer l'efficacité de conception, d'extraction, de fonctionnement et de maintenance. (2)

2.3. Description du centre de maintenance et réparation d'Algesco

Le centre de maintenance dispose d'un atelier subdivisé en plusieurs compartiments, chaque partie se charge d'une activité bien définie dans le processus de traitement et réparation des turbines.

L'ensemble se compose de plusieurs opérations et process par lesquels les différentes pièces des turbomachines passent afin d'être traitées et remise en état.

La Figure 2 schématise l'ensemble des activités du centre de maintenance.

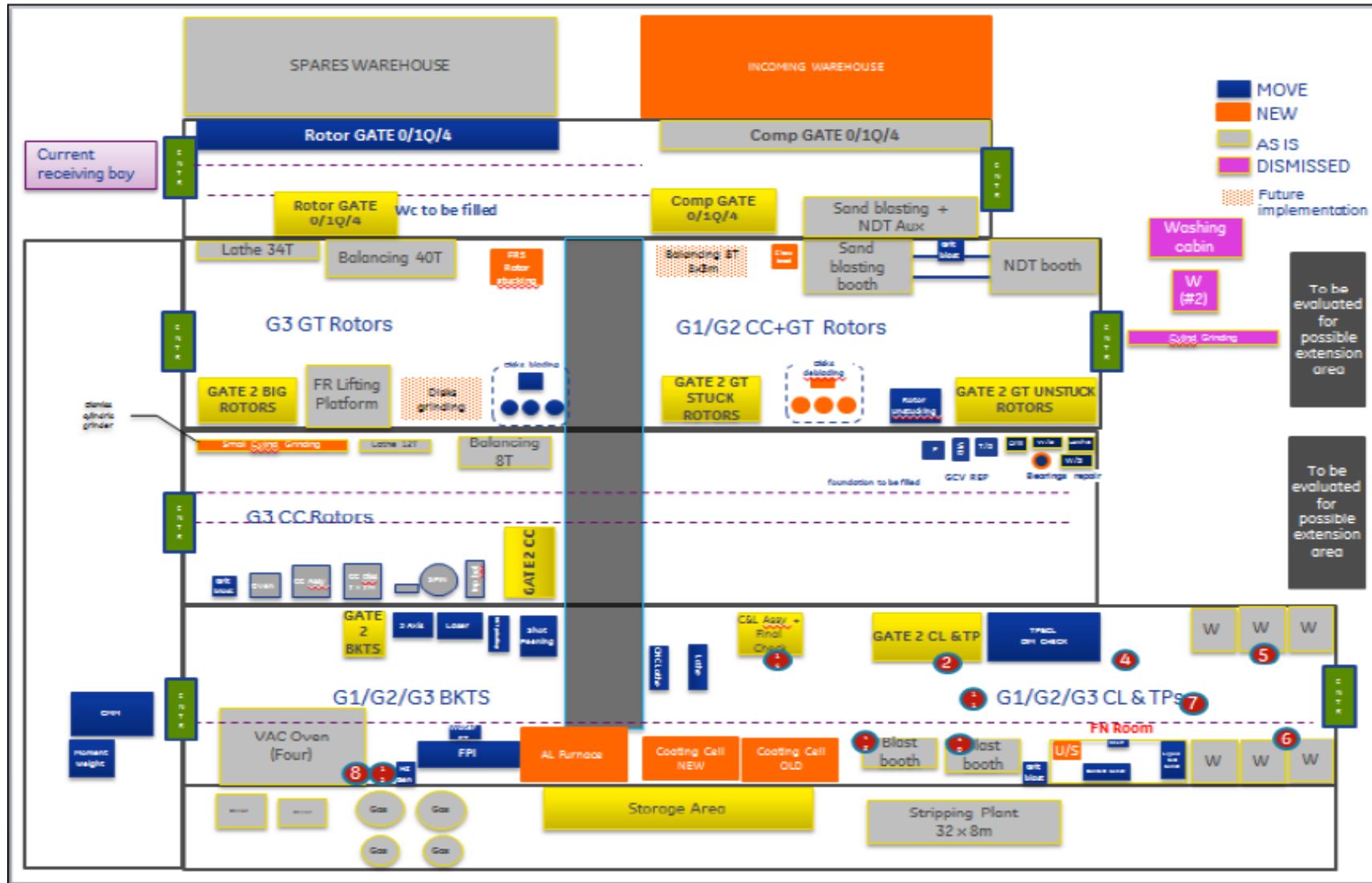


Figure 2 : Schéma du centre de maintenance (2)

2.4. Activités du centre de maintenance Algesco

2.4.1. Traitement thermique :

Le traitement des pièces commence par leur traitement thermique qui se déroule dans l'enceinte d'un four sous vide. Ce procédé consiste à les rendre plus malléables afin qu'elles puissent subir les différents traitements qui viendront par la suite. Les pièces enfournées subiront un chauffage sous une température allant jusqu'à 1400°C. Par la suite, elles sont soumises à un refroidissement assuré par des liquides cryogéniques (azote et argon) stockés à l'arrière de l'atelier et qui alimentent directement le four.

2.4.2. Elimination du revêtement usé

La préparation des surfaces des pièces en vue de l'application d'un nouveau revêtement de protection est l'une des étapes majeures dans le processus de traitement des turbines à gaz. Pour retirer les anciens revêtements qui recouvrent les pièces des turbines, deux opérations coexistent et qui sont le sablage et le décapage chimique des pièces :

- **Le sablage :**

Le sablage consiste à décaper une surface en projetant à grande vitesse et sous haute pression du sable à travers une buse.

Le sablage est assuré par une machine automatique. Lors de la mise en marche de cette dernière, l'air comprimé est utilisé pour pressuriser le sable et l'orienter vers la buse de projection. Le sable quitte finalement la buse de sablage qui est munie d'un mouvement alternatif vertical sous forme d'un flux pour accomplir l'opération de sablage. Le générateur de sable est pressurisé ou dépressurisé une fois que le cycle commence et se termine.

Le revêtement subsistant sur la pièce subira par la suite un décapage chimique.

- **Le décapage chimique :**

L'élimination du revêtement thermique subsistant sur les ailettes des turbines est fait par un procédé chimique. Celui-ci consiste à immerger les pièces dans de l'acide concentré pendant un temps bien déterminé afin que ce dernier corrode et retire le revêtement surfacique. Ce traitement est suivi par des opérations de rinçage à l'eau et de neutralisation par une base.

Le décapage est le seul procédé qui se déroule en dehors de l'atelier de traitement. En effet, en vue des grandes quantités d'acide et de base qui entrent en jeu, il est préférable d'éviter que les opérateurs soient en contact directe avec ces produits. Ces produits sont donc stockés dans un local à côté de celui où se déroule le décapage chimique.

Nous nous intéresserons plus en détail à ce procédé dans les chapitres suivants car il fait l'objet de notre étude.

2.4.3. Revêtement thermique :

Le revêtement thermique sert à améliorer la performance et la longévité des pièces, de façon à augmenter la résistance de ces dernières aux conditions thermiques auxquelles elles sont exposées durant leur exploitation.

Ce traitement de surface est obtenu par projection d'un matériau sur une surface préparée. Les différents modes de dépôt sont :

- **Projection plasma :**

Le plasma est obtenu par un arc solide qui est tiré entre une anode positive et une cathode négative. Cet arc ionise un gaz de procédé dans un statut plasma. L'arc est maintenu dans le pistolet à plasma entre l'électrode axiale et une tuyère refroidie à l'eau. Étant donné que le gaz plasmagène est chauffé par l'arc, il se dilate et s'accélère à travers une tuyère de forme spéciale.

- **HVOF ou Projection par Flamme Supersonique :**

Dans ce procédé, la poudre est injectée axialement dans une chambre où une flamme au gaz brûle en permanence sous haute pression. Le gaz d'échappement sort de la pièce à travers une tuyère, ce qui provoque un écoulement gazeux à une vitesse élevée (600m/s). Les particules de poudre sont chauffées au sein de cet écoulement gazeux (3000°C) et sont ensuite déplacées vers la surface à traiter grâce à l'énergie cinétique. Les particules forment ainsi un revêtement à densité élevée et une excellente adhérence.

2.5. Zone de stockage de l'atelier

La zone de stockage se trouve à l'arrière de l'atelier. Elle comporte les différents fluides qui alimentent les fours sous vide, le Coating (revêtement thermique) et autres process.

Les liquides cryogéniques utilisés sont l'argon, l'azote et l'oxygène. Ces gaz liquéfiés sont conservés dans des réservoirs cryogéniques à très haute pression et très basses températures. Ils traversent un échangeur de chaleur afin d'être vaporisés et transmis dans des silos de stockage d'une pression de 20 bar. Ils sont par la suite envoyés vers les zones de traitements (fours, Coating).

L'hydrogène, stocké à très haute pression, sert à alimenter le four utilisé dans le traitement thermique.

L'acétylène et le propane qui sont les gaz fournissant la flamme des chalumeaux utilisés pour le soudage des pièces mécanique. (3)

3. Problématique et objectifs

Les produits chimiques restent des substances très dangereuses que ce soit pour les personnes, les installations ou l'environnement, leur impact peut se manifester de plusieurs manières à titre d'exemple les intoxications, les asphyxies, les incendies, les explosions et les différents types de pollution.

Le mélange d'agents chimiques incompatibles, l'échauffement de produits, la dégradation thermique, les frottements ou encore les chocs peuvent provoquer des émissions massives de vapeurs toxiques, des phénomènes exothermiques se traduisant par une déflagration, une détonation, des projections de matières ou une inflammation.

Comme présenté auparavant, le décapage chimique utilise de nombreux produits chimiques toxiques et corrosifs. Une défaillance dans le process ou une erreur de manipulation pourrait mener à une interaction entre produits chimiques incompatibles, ce qui pourrait aboutir à une réaction indésirable, exothermique, provoquant un dégagement de chaleur d'une grande ampleur.

De ce fait, différentes éventualités d'accidents majeurs pourraient en être la conséquence (incendie ou dégagement d'un nuage toxique) causant divers préjudices au site industriel, au personnel ou aux populations avoisinantes ainsi que l'impact sur l'environnement.

Des mesures de prévention collective et individuelle sont ainsi indispensables pour permettre de réduire la fréquence et la gravité des accidents de travail dus au traitement de surface des métaux.

Chez Algesco, le *stripping plant*, ou le décapage chimique, demeure la grande inconnue en matière de risques majeurs, étant une installation récente construite en 2012 elle n'a fait objet que d'étude de risque interne. Aucune étude approfondie n'a été faite pour évaluer le danger existant ni même pour y faire face en cas d'occurrence. Il est vrai que des mesures de prévention sont mises en place, cependant, l'ampleur de l'impact des dangers reste une totale inconnue. De plus, de nombreux accidents liés à l'activité ont été dénombrés sur d'autres sites industriels (appartenant à GE ou non) et ont accentué la nécessité de faire une évaluation de risques.

De ce fait, l'entreprise a jugé nécessaire et même très utile de nous confier l'étude des risques liés au décapage chimique. Cette étude permettra d'avoir une information claire sur les dangers que peut engendrer un tel potentiel de produits chimiques impliqués dans le processus de travail.

Le travail demandé est donc de réaliser une étude de risques sur l'activité de décapage chimique, identifier les scénarios les plus plausibles afin de pouvoir proposer des mesures correctives. Il est préférable que ces dernières n'influent ni sur le process ni sur le rendement de l'activité, tout en étant facilement envisageables ultérieurement.

L'approche que nous allons suivre est comme suit :

- Considérer le process de décapage chimique comme étant une source de danger pour tout le site.
- Ensuite, le considérer comme étant une cible des dangers qui l'entoure.

Il est important de mettre en évidence tout ce qui a un potentiel de porter préjudice à cette activité, ce qui impliquera une bonne étude de l'environnement autour de l'installation, en identifiant les produits, équipement et process dangereux. Cette analyse de risque nécessite une approche globale de risque.

Conclusion

La présentation de l'entreprise a été établie dans la première partie de ce travail, pour donner une idée sur le secteur d'activité dans lequel le travail est effectué. De plus, la manière dont nous allons aborder notre thème nécessite une bonne description du site. La deuxième partie de ce chapitre avait pour but de bien situer la problématique.

Chapitre 2 :

Gestion des risques - Outils et méthodes

Introduction

La gestion des risques est l'un des enjeux majeurs de toute activité industrielle. Elle doit faire partie de la politique globale de l'entreprise et constitue par là l'une des composantes fondamentales de sa réussite.

Aujourd'hui il incombe à tout exploitant de démontrer qu'il gère au mieux les risques générés par son installation, et ceci par la mise en place des mesures nécessaires permettant d'assurer la sécurité des personnes, des biens et de l'environnement.

1. Définition de la gestion des risques

D'après l'INERIS, la gestion des risques peut être définie comme *l'ensemble des activités coordonnées en vue de réduire le risque à un niveau jugé tolérable ou acceptable*. Cette gestion constitue un processus itératif qui englobe différentes phases dont l'enchaînement est décrit à la Figure 3.

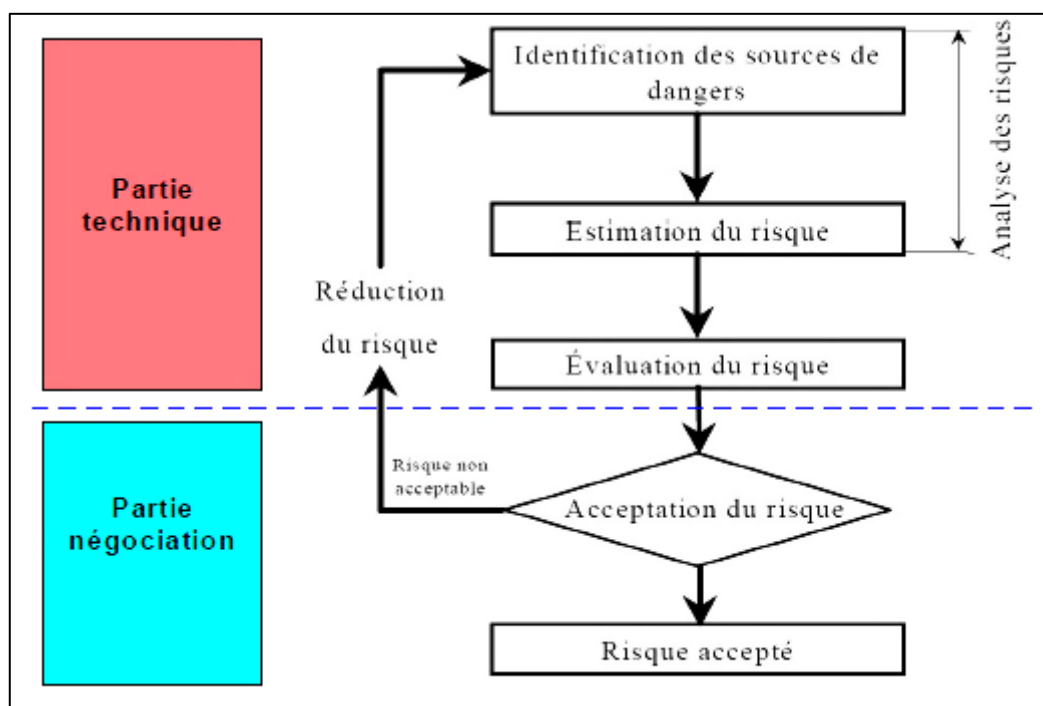


Figure 3 : Processus de gestion des risques

2. Processus de gestion des risques

Le concept de gestion des risques peut différer d'un référentiel à un autre. Cependant, ces référentiels décrivent tous un processus identique dans son essence. Ce processus n'est autre que des phases qui s'enchaînent, comme illustré sur la Figure 3, elles sont brièvement explicitées dans ce qui suit.

3. Schéma du processus de Gestion Des Risques (Guide ISO/CEI 51)

3.1. Analyse des risques

L'analyse des risques est définie comme : « *l'utilisation des informations disponibles pour identifier les phénomènes dangereux et estimer le risque* ». (4)

Cette phase se compose des points suivants :

- La première étape d'une démarche de gestion des risques consiste en l'**identification**, le plus exhaustivement possible, de l'ensemble des sources de dangers et des scénarios associés qui peuvent entraîner des dommages. Ceci est possible une fois que le système à étudier est identifié et le domaine de l'étude (surtout en termes d'objectif de sécurité) est déterminé sans ambiguïté.
- Consécutivement à cette identification, l'**estimation** de chaque scénario d'accident doit considérer les deux composantes du risque :
 - La probabilité (ou fréquence) d'occurrence,
 - Les conséquences potentielles associées.

Cette estimation peut être réalisée à l'aide de méthodes telles que : APR, HAZOP, AMDEC, AdD, prises individuellement ou combinées. Notons également que cette phase, comme les autres phases, est conduite par un groupe de travail multidisciplinaire dont l'expertise conditionne considérablement la qualité et l'efficacité de la démarche de gestion des risques.

3.2. Evaluation des risques

Elle permet de situer le travail d'analyse par rapport aux objectifs fixés. Elle revient à comparer le niveau de risque estimé à celui jugé acceptable ou tolérable.

3.3. Acceptation du risque

C'est une étape de négociation entre les différents partenaires impliqués dans la démarche de gestion des risques. Bien évidemment, les critères d'acceptabilité du risque doivent résulter d'un consensus entre ces partenaires. (5)

La réduction du risque doit être considérée dès lors que le risque est jugé inacceptable. Il s'agit d'identifier les barrières nécessaires pour ramener le niveau de risque des différents scénarios d'accidents, en agissant le plus en amont possible de leur développement (principe d'élimination à la source) à un niveau acceptable. Le risque, rappelons-le, est une combinaison de la probabilité d'un événement dangereux et de sa gravité. Ceci étant, la réduction du risque peut être obtenue de deux manières différentes comme présenté sur la Figure 4 :

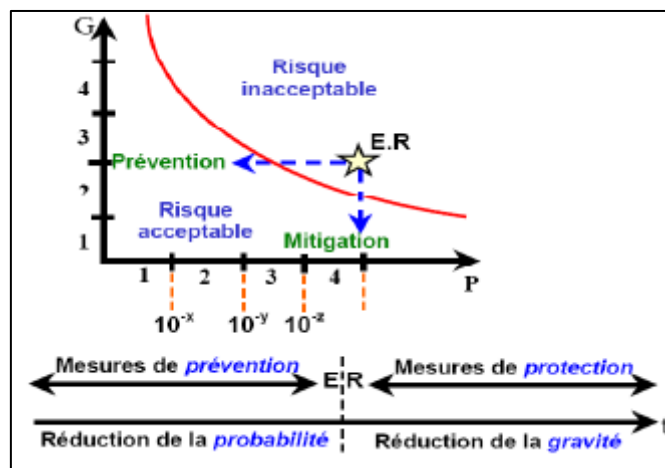


Figure 4 : Zone d'acceptabilité du risque

- **La protection** : elle regroupe les mesures prises pour limiter les conséquences de la survenue d'un accident en diminuant ainsi sa gravité.
- **La prévention** : elle a pour but la réduction de sa probabilité (ou fréquence) d'occurrence. La prévention désigne donc les mesures préalables mises en place pour empêcher la survenue d'un accident. Cela peut être assuré par une conception sûre de l'installation ou par l'ajout de systèmes assurant la sécurité de l'installation en cas de dérive.

L'aptitude de réduction du risque des barrières proposées, ou même existantes, doit être évaluée et maintenue dans le temps. Par ailleurs, les risques assumés ou résiduels doivent être contrôlés et gérés notamment par :

- La sensibilisation et la communication sur ces risques.
- Le maintien et le contrôle des mesures de réduction mises en place.
- La gestion financière et assurances. (6)

4. Méthodes utilisées pour la gestion de risque

Les méthodes utilisées suivent un enchaînement bien précis, certaines assurent des résultats utiles pour celles qui la succèdent. En voici quelques-unes :

4.1. Analyse préliminaire des risques :

L'analyse préliminaire des risques (APR) est souvent considérée comme la première étape de la gestion des risques. Cette méthode consiste en une identification systématique des dangers, ainsi qu'une analyse détaillée du matériel, des équipements et de l'environnement dans lequel le système existe.

L'APR est définie comme : « une technique d'identification et d'analyse de la fréquence du danger qui peut être utilisée lors des phases amont de la conception pour identifier les dangers et évaluer leur criticité. » (7)

Bien que son nom indique qu'elle doit être utilisée dans les phases préliminaires de conception d'un système, elle est aussi utilisée pour mettre en évidence et hiérarchiser les

dangers dans une installation qui est déjà en exploitation, on pourrait de ce fait l'utiliser dans notre démarche d'analyse de risque.

a. Principe de la méthode :

L'APR repose sur trois phases essentielles :

- 1) Identification des situations dangereuses : une situation dangereuse est définie comme étant la présence simultanée d'une entité dangereuse et d'un évènement non souhaité (évènement accidentel).
- 2) Détermination des causes et des conséquences de la situation dangereuse.
- 3) Identifier les barrières de protection et de prévention existantes et, si nécessaire, proposer des mesures correctives. (6)

b. Déroulement de la méthode :

L'analyse préliminaire des risques est généralement synthétisée sur un tableau récapitulatif.

Une décomposition fonctionnelle du système ou de l'installation en question est souvent utile car elle permet de passer en revue tous les produits ou équipements pour chaque fonction identifiée dans la phase de description de l'installation.

Nous pouvons résumer les étapes du déroulement de l'APR comme suit :

- 1) Décomposer le système en sous-systèmes, chaque sous-système ayant une fonction bien définie dans le process ;
- 2) Identifier les éléments dangereux ainsi que les situations dangereuses, leurs causes et leurs conséquences ;
- 3) Déterminer la valeur de la probabilité d'occurrence de l'évènement accidentel et celle de la gravité des conséquences selon des grilles établies préalablement. Calculer ensuite la criticité (cette étape ne prend pas en compte les barrières existantes) ;
- 4) Prendre en compte les barrières de prévention et protection existantes et déterminer de nouveau les valeurs de probabilité de gravité et de criticité ;
- 5) Proposer des améliorations si possibles ;
- 6) Synthétiser le tout sur un tableau.

c. Modèle du tableau de l'APR

Le Tableau 2 permet de donner un exemple concret d'un tableau de l'APR.

Tableau 2 : Modèle de tableau de l'APR

SS	ED	SD	ER	Causes	Conséquences	P	G	C	Mesures de prévention	P'	Mesures de protection	G'	C'	Proposition	Numéro du risque
...															

d. Avantages de l'APR

Bien qu'elle ne permette pas de caractériser en détail l'enchaînement des évènements menant à des accidents majeurs, l'APR permet néanmoins de mettre en évidence des points critiques pouvant faire l'objet d'une étude plus détaillée.

De notre part, cette méthode représente un point de départ, une étape indispensable que nous allons utiliser afin d'identifier les risques présents dans l'installation du décapage chimique et les classer selon leurs criticités tout en discernant leurs causes. Nous nous arrêterons à ce stade pour cette méthode car nous utiliserons ultérieurement d'autres outils

d'analyse pour proposer des actions correctives et ce dans la partie de la maîtrise de risque qui viendra par la suite dans notre travail.

e. Grilles de cotation APR

Afin d'avoir des résultats aussi significatifs qu'objectifs, nous allons, pendant l'estimation du risque, nous doter des échelles exposées dans le Tableau 47 pour estimer le niveau de probabilité du risque et le Tableau 48 pour estimer sa gravité. Ces deux tableaux sont disponibles en annexe à la page 131.

4.2. Méthode AMDEC

a. Définition de la méthode AMDEC

La méthode AMDEC est l'**Analyse des Modes de Défaillances**, de leurs **Effets** et de leur **Criticité**. C'est avant tout une méthode d'analyse statique, s'appuyant sur un raisonnement inductif (allant des causes aux conséquences), s'appliquant sur les systèmes (systèmes au sens large composé d'éléments fonctionnels ou physiques, matériels, logiciels, humains ...). (8)

Le principe de la prévention repose sur le recensement systématique et l'évaluation des risques potentiels d'erreurs susceptibles de se produire à toutes les phases de réalisation d'un système. Il est de ce fait très utile pour la réalisation de notre projet, car il permet d'analyser les défaillances, le mode par lequel elles sont constatées, leurs effets et leur criticité.

b. Aspect de la AMDEC

Cette méthode présente deux aspects différents mais complémentaires :

- 1) **L'aspect qualitatif** consiste à recenser les défaillances potentielles des fonctions du système étudié (système de décapage chimique dans notre cas), d'identifier les causes et d'en connaître les effets.
- 2) **L'aspect quantitatif** consiste à estimer le risque associé à la défaillance potentielle.

c. Types de la AMDEC

La méthode AMDEC connaît différents types, cités dans ce qui suit :

- **AMDEC fonctionnelle**, Analyse des défaillances et de ses causes à l'étape de la conception.
- **AMDEC produit**, permet de vérifier la viabilité d'un produit développé par rapport aux exigences du client ou de l'application.
- **AMDEC processus**, permet d'identifier les risques potentiels liés à un procédé de fabrication conduisant à des produits non conformes ou des pertes de cadence.
- **AMDEC moyen de production**, permet d'anticiper les risques liés au non-fonctionnement ou au fonctionnement anormal d'un équipement, d'une machine.
- **AMDEC flux**, Analyses les risques liés à l'approvisionnement, le temps de réaction et de correction et leurs coûts.

d. Méthodologie AMDEC

Qu'elle porte sur un produit, un service, un système ou un processus, la réalisation d'une AMDEC doit être collective, exhaustive et systématique. Sa réalisation suppose le déroulement de la méthode en suivant les étapes énumérées sur le diagramme de la Figure 5. (9)

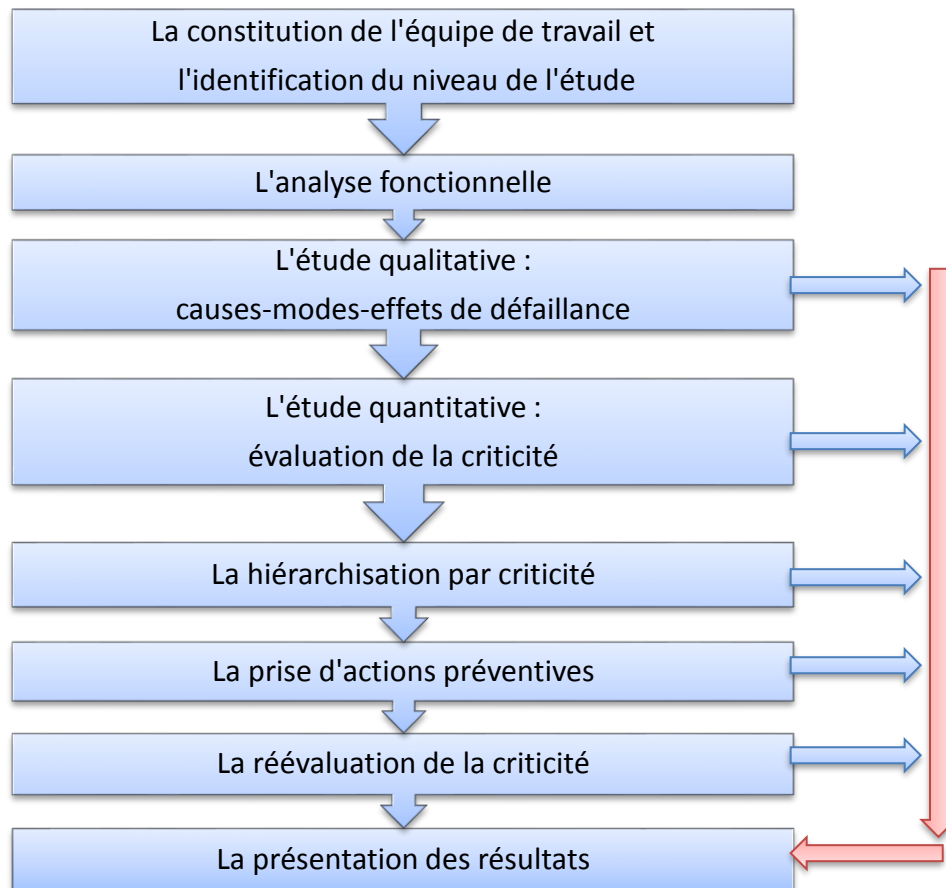


Figure 5 : Méthodologie AMDEC

Dans le cadre de notre travail, cette méthode se traduit comme ceci :

- **Etape 1** : La constitution d'un groupe de travail → notre binôme dans notre cas.
- **Etape 2** : L'analyse fonctionnelle du procédé (ou de la machine), qui consiste à déterminer ses fonctions → dans notre cas, la décomposition du process de décapage chimique.
- **Etape 3** : L'analyse des défaillances potentielles où il s'agit d'identifier les schémas de type suivant :



- **La cause** est l'anomalie qui conduit au mode de défaillance.
- **La défaillance** est un écart par rapport à la norme de fonctionnement, ce qui signifie que le produit, le composant ou le système :
 - Ne fonctionne pas ;
 - Ne fonctionne pas au moment prévu ;
 - Ne s'arrête pas au moment prévu ;
 - Fonctionne à un instant non désiré ;

- Fonctionne mais les performances requises ne sont pas obtenues.

Le mode de défaillance concerne la fonction et exprime la manière dont se manifeste cette défaillance.

- **L'effet** concrétise la conséquence du mode de défaillance.
- **Etape 4** : L'évaluation de ces défaillances et la détermination de leur criticité, elle se fait selon 3 critères principaux :
 - La gravité ;
 - La fréquence ;
 - La non-détection.

Cette évaluation s'effectue en se référant aux grilles de cotation comme ceci :

- **Grille de probabilité** : disponible en annexe (Tableau 49, page 132)
- **Grille de gravité** : disponible en annexe (Tableau 47, page 131).
- **Echelle de non-détection** : disponible en annexe (Tableau 50, page 132)

Chaque critère est évalué dans une plage de notes que nous même déterminons. Le nombre de niveaux d'évaluation doit être pair pour éviter le compromis moyen systématique sur une note centrale. On a choisi de garder 4 niveaux. Plus la note est élevée, plus sa sévérité est grande.

On évalue la criticité par le produit : $C = F \times G \times D$. Plus C est grand, plus le mode de défaillance est critique

- **Etape 5** : La définition et la planification des actions

La finalité de l'analyse AMDEC, après la mise en évidence des défaillances critiques, est de définir des actions de nature à traiter le problème identifié. Les actions sont de 3 types :

- **Actions préventives** : on agit pour prévenir la défaillance avant qu'elle ne se produise, ceci pour l'empêcher de se produire.
- **Actions correctives** : lorsque le problème n'est pas considéré comme critique, on agit au moment où il se présente.
- **Actions amélioratives** : il s'agit en général de modifications de procédé ou de modifications technologiques du moyen de production destinées à faire disparaître totalement le problème. (10)

4.3. Arbre de Défaillances :

a. Définition de la méthode :

L'arbre des défaillances ou autrement appelé « arbre des causes » est une méthode d'analyse de type déductif. Elle permet d'aller d'un événement redouté vers les causes élémentaires qui sont à l'origine de ce dernier en passant par les événements intermédiaires. Cet enchaînement d'événements est schématisé sous forme arborescente dont les éléments sont connectés entre eux par des portes logiques. (11)

Les évènements élémentaires ou « éléments de base » doivent respecter les points suivants :

- Être indépendants les uns des autres ;
- Ne peuvent pas être décomposés en éléments plus simples ;
- Leur probabilité d'occurrence peut être estimée.

b. Étapes de l'analyse par AdD :

L'analyse par arbre des défaillances peut être décomposée en trois étapes :

- **Étape 1 :** Définition de l'évènement redouté

L'évènement redouté est déduit à partir des méthodes d'analyses fonctionnelles précédemment établies.

Dans notre cas c'est l'analyse préliminaire des risques. L'évènement redouté est considéré comme étant à l'origine d'un accident significatif.

- **Étape 2 :** Élaboration de l'arbre

Cette étape se caractérise par un ensemble d'étapes itératives qui permettent de rechercher les causes intermédiaires jusqu'à obtention des évènements de base.

Dans notre cas, ce sont les modes de défaillances issus de l'AMDEC et qui sont à l'origine de l'évènement redouté.

Pour construire l'arbre, les règles suivantes sont à suivre :

- Les évènements d'une même ligne doivent être connectés par des portes logiques « ET » ou « OU » auxquelles on attribuera des symboles graphiques afin de représenter les résultats dans une structure arborescente ;
- Les entrées d'une porte doivent être des évènements aléatoires (pas de porte à porte) ;
- Définir toutes les entrées d'une porte ;
- Le système doit être cohérent ce qui implique que la défaillance de tous ses composants doit entraîner la défaillance du système. (12)

- **Étape 3 :** Exploitation de l'arbre

L'exploitation de la méthode de l'arbre des défaillances peut être qualitative et/ou quantitative :

- **Exploitation qualitative :** elle permet de dégager les chemins critiques menant à l'évènement redouté ainsi que les interactions à risque entre composants du système.
- **Exploitation quantitative :** l'AdD permettra non seulement l'identification des chemins critiques mais aussi le calcul de la probabilité d'occurrence de l'évènement redouté par des règles mathématiques. Ces calculs nécessitent tout d'abord l'évaluation de la probabilité de tous les évènements élémentaires qui se trouvent en bas de l'arbre.

Le calcul des probabilités est effectué à partir des règles de l’algèbre de BOOLE et ceci en considérant que :

- À chaque événement de base correspond une variable booléenne ;
- L’événement de sortie d’une porte « ET » est associé au produit des variables booléennes correspondant aux événements d’entrée ;
- L’événement de sortie d’une porte « OU » est associé à la somme des variables booléennes correspondant aux événements d’entrée.

Les principales règles de l’algèbre de BOOLE sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau 3 : Règle de l’algèbre de BOOLE

Propriétés	Produit	Somme
Commutativité	$A \cdot B = B \cdot A$	$A + B = B + A$
Idempotence	$A \cdot A = A$	$A + A = A$
Absorption	$A \cdot (A + B) = A$	$A + A \cdot B = A$
Associativité	$A \cdot (B \cdot C) = (A \cdot B) \cdot C$	$A + (B + C) = (A + B) + C$
Distributivité	$A \cdot (B + C) = A \cdot B + A \cdot C$	$A + B \cdot C = (A + B) \cdot (A + C)$

En pratique, il est souvent difficile d’obtenir des valeurs précises de probabilités des événements de base. En vue de les estimer, il est possible de faire appel à :

- Des bases de données,
- Des jugements d’experts,
- Des essais lorsque cela est possible,
- Au retour d’expérience sur l’installation ou des installations analogues.

À partir des probabilités des événements de base, il s’agit de remonter dans l’arbre des défaillances en appliquant les règles booléennes.

c. Avantages de la méthode

Le principal avantage de l’analyse par arbre des défaillances est qu’elle permet de considérer des combinaisons d’événements pouvant conduire à un événement redouté. Cette possibilité permet une bonne adéquation avec l’analyse d’accidents passés et qui montre que les accidents majeurs observés résultent le plus souvent de la conjonction de plusieurs événements qui, seuls, n’auraient pu entraîner de tels sinistres. Par ailleurs, en visant à l’estimation des probabilités d’occurrence des événements conduisant à l’événement final, elle permet de disposer de critères pour déterminer les priorités pour la prévention d’accidents potentiels.

4.4. Analyse par Arbre Des Evénements

Afin de prévenir et de limiter les conséquences en cas de survenue d’un événement redouté, les industriels mettent en place des barrières de sécurité (ou mesure de maîtrise des risques). Selon le fonctionnement ou non de ces barrières, les conséquences observées seront d’occurrence et d’intensités différentes.

a. Définition de la méthode

Cette méthode illustre graphiquement les conséquences potentielles d'un accident qui résulte d'un événement initiateur. Elle prend en compte la réaction des systèmes de sécurité et des opérateurs à l'événement initiateur lors de l'évaluation des conséquences potentielles de l'accident. Les résultats de l'AdE sont des séquences accidentelles ; c'est-à-dire un ensemble de défaillance ou d'erreurs qui conduisent à l'accident. Ces résultats décrivent les conséquences potentielles en termes de séquence d'événements (succès ou défaillance des fonctions de sécurité) qui font suite à un événement initiateur. (13)

b. Objectif de la méthode

Les arbres d'événements sont utilisés pour identifier les divers accidents qui peuvent se produire dans un système complexe. À la suite de l'identification des séquences d'accidents individuels, les combinaisons spécifiques de défaillance qui peuvent conduire à des accidents peuvent être déterminées à l'aide de l'arbre d'événements. L'arbre d'événements permet :

- De rechercher toutes les causes et les combinaisons de causes conduisant à l'événement de tête ;
- De déterminer si chacune des caractéristiques de fiabilité du système est conforme à l'objectif prescrit ;
- De vérifier les hypothèses faites au cours d'autres analyses à propos de l'indépendance des systèmes et de la non-prise en compte de certaines défaillances ;
- D'identifier les facteurs qui ont les conséquences les plus néfastes sur une caractéristique de fiabilité ainsi que les modifications nécessaires pour améliorer cette caractéristique ;
- D'identifier les événements communs ou les défaillances de cause commune.

c. Principe de la méthode

L'AdE évalue le potentiel d'accident résultant d'une défaillance d'un équipement ou d'un dérangement de procédé (événement initiateur). À la différence de l'analyse par arbre de défaillance, l'AAE suit un raisonnement inductif où l'analyste commence par un événement initiateur et développe la séquence probable d'événements qui conduisent aux accidents potentiels, en tenant compte du succès que de la défaillance des barrières de sécurité au fur et à mesure que l'accident progresse.

Chaque branche d'un arbre d'événements représente une séquence séparée d'accident qui est, pour un événement initiateur donné, un ensemble de relations entre les barrières de sécurité. (14)

d. Démarche à suivre de la méthode

Les arbres d'événement sont conventionnellement construits horizontalement, à partir de la gauche, c'est-à-dire à partir de l'événement initial. Un scénario ou un système est formé de plusieurs éléments qui se combinent pour prévenir les conséquences graves. Les arbres d'événement permettent de déterminer l'enchaînement des événements ainsi que le résultat final : succès ou échec. Les arbres d'événements sont donc en général binaires, les événements étant supposés soit produits, soit non.

e. Evaluation quantitative des arbres d'événements

Connaissant pour tous les événements les probabilités de se trouver dans une configuration échec ou défaillance, il est facile de calculer la probabilité d'apparition d'un des scénarios de défaillances.

Plus précisément, la méthode se déroule en six phases :

- 1) Identifier l'événement initiateur et en déterminer quantitativement la fréquence d'apparition.
- 2) Identifier les mécanismes de prévention, systèmes automatiques de sécurité, alarmes opérateurs, actions de l'opérateur, barrières de sécurité, etc. Leur efficacité s'évalue au travers d'une probabilité de succès / échec.
- 3) Construire l'arbre, de la gauche (événement initiateur) vers la droite (conséquences) en enchaînant les mécanismes de prévention représentés par des branches : branche supérieure pour le succès, branche inférieure pour l'échec.
- 4) Estimer les probabilités de chaque branche.
- 5) Estimer les probabilités de chaque conséquence par combinaison des probabilités des branches.
- 6) Hiérarchiser les conséquences par probabilités. (14)

f. Intérêts et limites

L'analyse par arbre des événements permet de :

- Trouver tous les enchaînements d'événements (événements qui doivent être binaires : fonctionnement / panne).
- Estimer l'influence d'un facteur en faisant varier sa probabilité de réalisation.
- Suivre le déroulement d'un scénario accidentel et évaluer l'influence des barrières mises en œuvre sur la fréquence des conséquences.
- Connaître le nombre d'événements intermédiaires indispensable pour conduire à l'événement redouté (quand elle est associée aux arbres de défaillances).

Elle ne permet cependant pas la prise en compte des opérations d'entretien (non chronologique, puisqu'une réparation conduit le système dans un état antérieur à l'état considéré).

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons identifié les différentes méthodes d'analyse et de calcul tel que l'APR, l'AMDEC, l'AdD et l'AdE. Ces méthodes vont nous permettre de mener à bien notre étude en accomplissant une étude exhaustive et précise des risques liés au décapage chimique.

Les prochains chapitres vont par conséquent, intégrer des outils et méthodes de gestion de risque qui mènent à une conclusion sur l'ampleur des accidents pouvant avoir lieu dans la station de décapage chimique et les barrières de sécurité nécessaires pour leur réduction.

Chapitre 3 :
Décapage chimique –
Procédés et risques

Introduction

Dans un monde où les techniques et les procédés industriels sont en permanente évolution, les produits chimiques sont considérés comme étant l'un des facteurs les plus importants d'accidents majeurs. Le développement de l'industrie chimique et pétrolière du siècle dernier n'a pas eu qu'un impact positif. En effet, il a eu pour conséquence de multiples catastrophes dans toutes les régions du globe. Nous pouvons constater que chaque unité industrielle impliquant des substances chimiques peut être l'origine d'un scénario catastrophe.

Dans notre travail, nous nous intéresserons à la station de décapage chimique, dont nous décrirons le process en détail, ainsi que les produits utilisés, leurs effets et leurs interactions.

I. Procédé de décapage chimique

Le décapage chimique est l'une des activités de traitement des pièces des turbines au sein du centre de turbo-machinerie de General Electric. Elle implique l'utilisation de plusieurs substances chimiques à caractère dangereux. De ce fait, elle représente la seule opération qui se déroule dans un local en dehors de l'atelier de maintenance et réparation des turboréacteurs de l'entreprise.

Le décapage chimique est un procédé ayant pour but l'élimination des anciens revêtements thermiques d'une pièce. Il constitue l'une des premières étapes par lesquelles passe la pièce dans le procédé de maintenance ou réparation chez (aubes, ailettes).

L'unité de décapage chimique est divisée en trois locaux :

- 1- Installation de décapage chimique.
- 2- Local de stockage des substances employées dans le processus.
- 3- Local de traitement et de neutralisation des vapeurs.

1. Description du process de décapage chimique

Il s'agit d'un stripping chimique sur pale de turbines qui se déroule dans une installation automatique en ligne avec un robot. La productivité de l'installation est fonction du temps d'immersion dans la cuve de décapage. La puissance électrique nécessaire pour les équipements de l'installation est de 146.9 kW.

Le décapage chimique est un processus d'élimination d'anciens revêtements thermiques ainsi que des oxydes couvrant la partie inférieure des ailettes des turbines. Ces dernières sont des pièces qui se fixent sur la partie statorique de la turbine et qui servent à comprimer les gaz chauds injectés. Leur revêtement composé de poudre de métaux (Nickel, Aluminium, Chrome...) et censé résister à la chaleur, finit par s'user et perd de son efficacité avec le temps, d'où la nécessité de le retirer et de procéder à un nouveau revêtement afin de garantir la protection et la longévité de la pièce.

L'élimination des revêtements et des oxydes se fait par immersion des pièces dans des bains acides (acide chlorhydrique, acide phosphorique et acide fluorocilicique). Le décapage se fait par des réactions électrochimiques ayant lieu sur la surface de la partie immergée, le caractère corrosif de l'acide fragilise les liaisons entre la pièce et le revêtement et décompose ce dernier permettant ainsi de le retirer.

La pièce est ensuite introduite dans une cuve d'eau déminéralisée pour le rinçage, puis dans une cuve contenant une solution basique de soude caustique (NaOH), cette étape permet de neutraliser les résidus d'acide subsistant sur la surface de la pièce. Par la suite, la pièce subit

un nettoyage par ultrason dans le but d'éliminer les résidus de métaux dans les microfissures de la pièce, là où l'acide n'a pas pu pénétrer.

En dernier lieu, la pièce est séchée dans une autre cuve dans laquelle se trouve deux ventilateurs dotés de résistances.

Nous avons établi un schéma descriptif dans la Figure 6 pour mieux visualiser les étapes et les équipements qu'il faut.

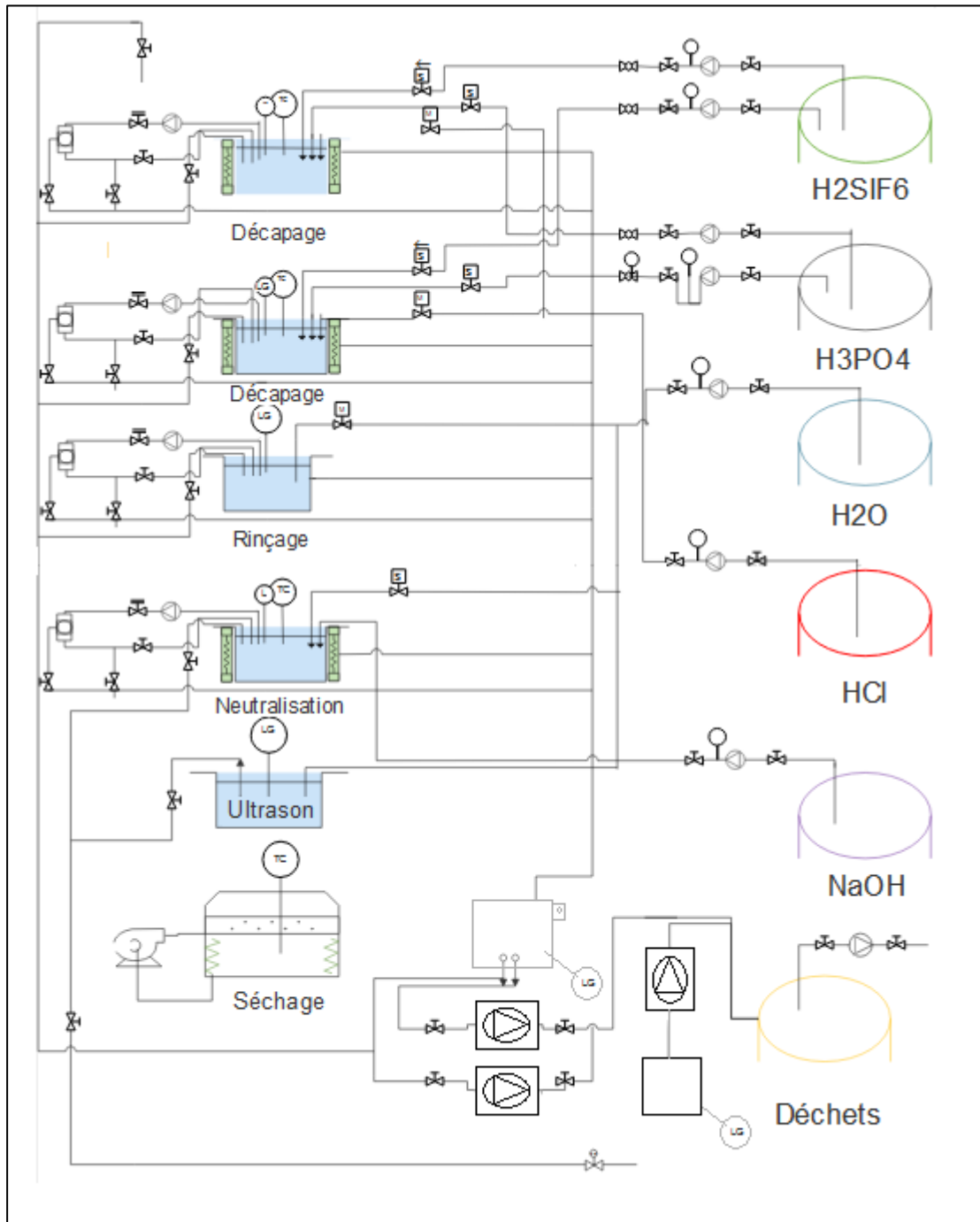


Figure 6 : Processus de décapage chimique

Le processus de décapage se fait par commande automatique à l'aide d'un robot sur lequel les pièces seront fixées manuellement. Le robot peut contenir jusqu'à 40 ailettes. Le tout

est relié à un ordinateur qui garantit le contrôle du robot, le contrôle des cycles, la gestion des accessoires (vérins, couvercles, aspirateurs, pompes...), l'arrêt d'urgence ainsi que l'affichage des données indiquées par les détecteurs (sondes thermiques, détecteurs de niveau, détecteurs de pression...).

2. Stockage des substances chimiques

Le local de stockage des substances chimiques est situé à côté de la salle de décapage. Il comporte cinq grands bacs de stockage en polyéthylène (PE), Trois bacs contiennent des acides minéraux forts, un quatrième et un cinquième contiennent respectivement la soude caustique et les déchets liquides issus de la neutralisation des vapeurs :

- 1- Acide chlorhydrique HCl (60 %) ;
- 2- Acide phosphorique H_3PO_4 (75%) ;
- 3- Acide fluorosilicique H_2SiF_6 (40%) ;
- 4- Hydroxyde de sodium NaOH (50%) ;
- 5- Déchets liquides issus de la neutralisation.

La Figure 7 illustre la disposition des bacs dans le local de stockage.

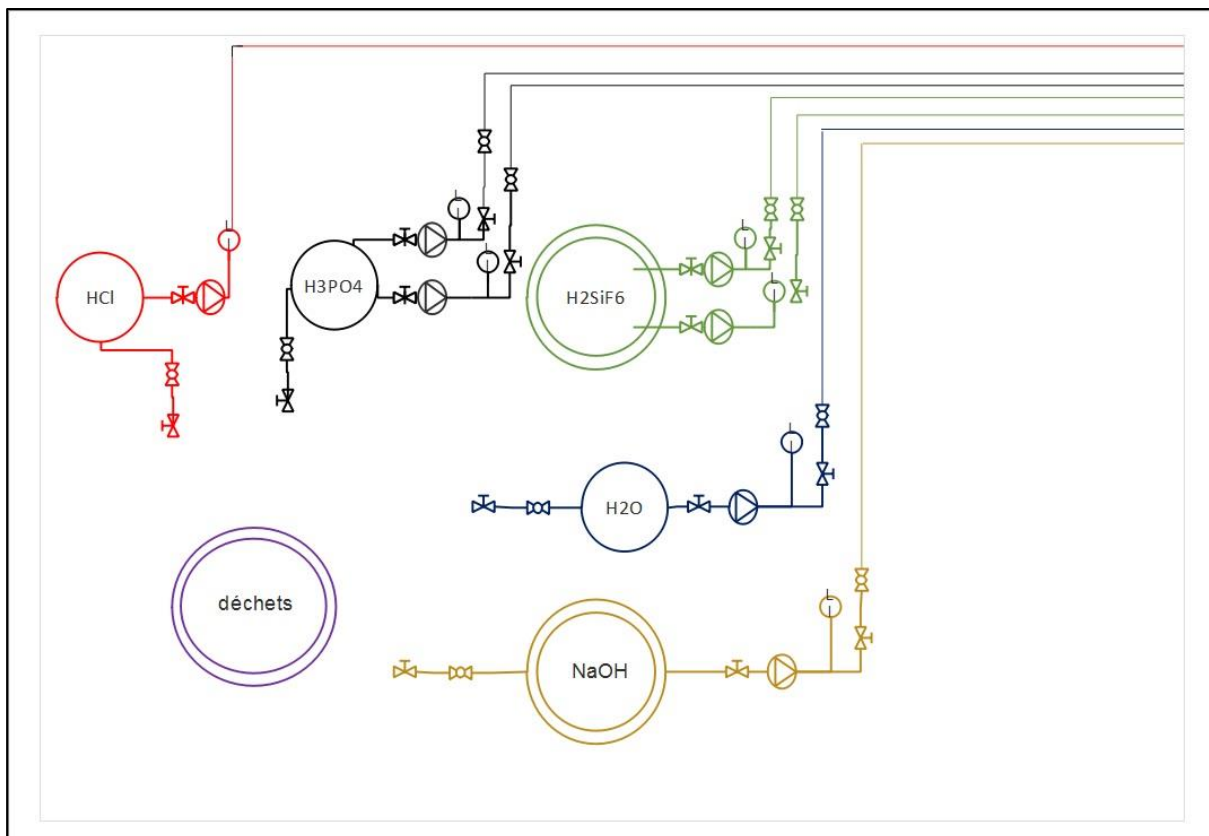


Figure 7 : Emplacement des cuves de stockage dans le local de stockage

Les dimensions des cuves de stockage sont données dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Dimension des cuves de stockage

Produit contenu dans la cuve	Volume de la cuve (L)	Matériau composant la paroi de la cuve
Acide Fluorosilicique	3000	Polyéthylène
Acide Phosphorique	2060	
Eau déminéralisée	3000	
Acide Chlorhydrique	3000	
Soude caustique	3000	
Bains usés	11470	

3. Neutralisation des vapeurs acides

Chaque opération de décapage chimique est précédée par un chauffage des bains acides et basiques. La température du bain varie entre 80° et 90°. Par conséquent, un dégagement de vapeurs s'en suit. Ces vapeurs très toxiques pour l'homme et corrosives pour les équipements sont aspirées et orientées vers une colonne d'absorption, appelée tour de lavage. Cette dernière est située de l'autre côté de la salle d'opération (la salle où s'effectue le décapage chimique).

La tour de lavage sert à traiter les vapeurs nocives provenant de la ligne de traitement.

Principe de fonctionnement de la tour de lavage

La tour de lavage à remplissage statique est utilisée pour l'absorption sélective des gaz : le gaz entre par le bas pendant que le liquide de lavage est pulvérisé par le haut au moyen de buses. Le gaz remonte naturellement la tour à l'inverse du liquide de lavage qui coule par gravité (eau déminéralisée ou solution particulières de réactifs). Les deux fluides se rencontrent dans le pack de remplissage où ils rentrent en contact, favorisant ainsi l'action d'échange liquide/gaz comme montré sur la Figure 8.

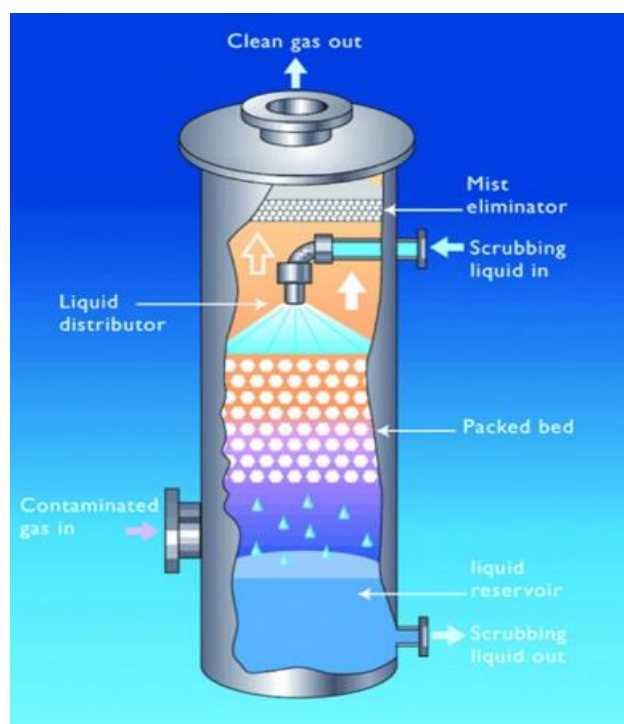


Figure 8 : Schéma de la tour de lavage de gaz

II. Spécifications techniques de l'installation de décapage

1. Cuves de base

1.1. Matériaux et dimensions

Les dimensions de la cuve et du panier sont représentées sur la figure suivante :

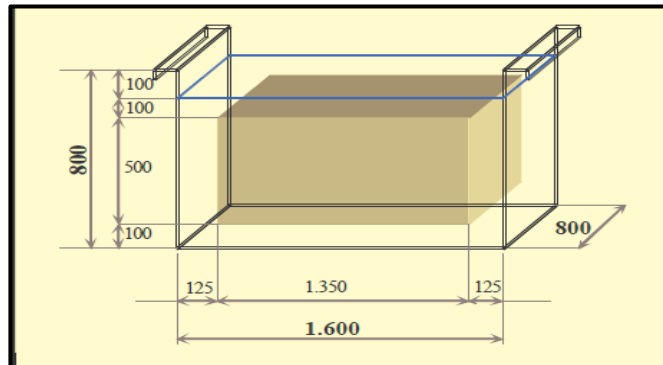


Figure 9 : Cuve de base de l'installation de décapage

Les cuves dotées de fonds en pente sont construites en polyéthylène et sont correctement renforcées et revêtues extérieurement par une peinture antiacide. Les cuves contenant des solutions chimiques, devant être chauffés, sont calorifugées.

1.2. Vidanges et alimentations

Comme montré sur les figures Figure 10 et Figure 11, toutes les cuves sont équipées des composants suivants :

- Une vanne de vidange à bride en PVC (Polychlorure de vinyle) ;
- Un trop plein ;
- Un groupe d'alimentation d'eau, complet en PVC (vanne et régulation) ;
- Un groupe de mise à niveau automatique du bain en eau.



Figure 10 : Composants cuves de base #1



Figure 11 : Composants cuves de base #2

1.3. Cuves pour chauffage des solutions chimiques

Pour les bains devant être chauffés, les cuves sont équipées de thermoplongeurs adaptés à la solution chimique composant chaque bain.

Toutes ces cuves sont équipées d'une sonde de température reliée elle-même à un thermostat de type digital et d'une sécurité de niveau pour protéger les éléments chauffants.



Figure 12 : Cuve dotée de système de chauffage

1.4. Aspiration des vapeurs émanées par les cuves

Chaque cuve de traitement est équipée d'une gaine d'aspiration. Celle-ci est disposée transversalement à la cuve. Les gaines sont équipées d'un piquage d'aspiration et munies d'un couvercle d'inspection amovible.



Figure 13 : Gaine d'aspiration

2. Robots et équipements reliés

2.1. Les robots

Les robots assurent le déplacement des charges d'une cuve à l'autre (voir Figure 14). Chaque robot est doté de deux motoréducteurs avec frein et d'un carénage en PVC transparent. Ce dernier constitue une hotte d'aspiration des vapeurs lorsque les pièces sont extraites des cuves de traitement. Cette hotte est reliée à un collecteur parallèle aux chemins de roulement du robot.



Figure 14 : Les robots de déplacement

2.2. Chemins de roulement type "bord de cuve"

Les chemins de roulements des robots (détaillés ci-après) sont constitués de deux rails en tubes d'acier inoxydable. Ils sont fixés à hauteur du bord des cuves, sur des piliers qui constituent la structure portante des robots.

2.3. Ensemble d'aspiration

L'ensemble d'aspiration est composé d'un collecteur et de la tour de lavage :

- **Le collecteur du robot** : fixé en partie haute de l'installation pour l'aspiration intégrée au robot. C'est un collecteur « à soufflet », il permet l'évacuation des vapeurs durant la phase d'extraction des pièces de la cuve de traitement.
- **La tour de lavage** : voir § 1.4. *Aspiration des vapeurs* page 45.

3. Filtration des solutions chimiques

3.1. Groupes filtrants :

Certains bains nécessitent une filtration. Celle-ci est obtenue au moyen d'un dispositif de filtration composé de 2 pièces :

- Une pompe antiacide à entraînement magnétique ;
- Une chambre filtrante complète opportunément dimensionnée.

3.2. Connexion pompe filtres :

Les groupes filtrants sont connectés aux cuves au moyen de tubes flexibles et connectés électriquement à l'armoire de commande.

3.3. Les types des pompes :

Il existe deux types de pompes dans la station :

- Les pompes doseuses ;
- Les pompes d'évacuation.

4. Armoire de commande automatique

Le contrôle automatique est confié à un PC qui garantit (15) :

- Le contrôle des robots ;
- Le contrôle des cycles ;
- La visualisation des positions et contrôle du process des pièces en traitement ;
- Le relevé des températures avec visualisation ;
- Gestion des alarmes.



Figure 15 : Armoire de commande automatique

III. Produits utilisés dans le décapage chimique

1. Nature des produits de décapage

Le décapage chimique met en jeu des mécanismes complexes, c'est pourquoi le choix des réactifs est fortement dépendant de la nature du métal à traiter.

De manière générale, le décapage chimique est basé sur la corrosion généralisée de ce métal, raison pour laquelle les solutions de décapage sont essentiellement acides et plus particulièrement composées d'acides minéraux forts, peu onéreux et faciles à régénérer.

Comme cité précédemment, l'opération de neutralisation des acides s'effectue par la présence d'une solution basique qu'est la soude caustique.

Les solutions acides forts et bases fortes sont considérées comme étant des solutions incompatibles : tout contact entre elles doit être évité ! En effet, les réactions acidobasiques sont exothermiques.

Dans notre cas, lors de la neutralisation des acides minéraux présents dans le process par la soude, une éventuelle réaction acidobasique pourrait générer une quantité de chaleur. Celle-ci dépendrait évidemment de plusieurs paramètres : quantité et concentration des solutions, température et pression de réaction, etc. De ce fait, nous allons aborder plus en détails les caractéristiques, propriétés physico-chimiques et dangers liés aux substances utilisées dans la station de décapage chimique.

2. Propriétés physico-chimiques des produits de décapage

Pour rappel, les produits chimiques utilisés dans la station de décapage sont les acides phosphorique, chlorhydrique et fluorosilicique et la soude caustique. Les propriétés de ces produits à pression et température ambiantes sont résumées dans le tableau qui suit :

Tableau 5 : Propriétés physicochimiques des produits utilisés et (16; 17)

	Acide phosphorique 75%	Acide chlorhydrique 30%	Acide fluorosilicique 33-42%	Soude caustique 50%
Etat physique (T=20°C) et (P=1013,25 hPa)	Liquide légèrement visqueux	Liquide	Liquide	Liquide légèrement visqueux.
Aspect/Couleur	Incolore	Incolore	Incolore à un jaune pâle	Incolore
Odeur	Presque inodore	Piquante	Piquante	Presque inodore
pH	0	1,5	1,2	14
Point/Intervalle d'ébullition	135 °C	90°	105	145 °C
Point de congélation/fusion	-20 °C	-50°	-15	12 °C
Pression de vapeur	Non volatil	20 mbar	32 mbar	<0,1 kPa
Densité	1,57 - 1,59	1,147-1,153	1,27	1,51 - 1,54
Hydrosolubilité	Entièrement soluble	Entièrement soluble	Entièrement soluble	Entièrement soluble
Viscosité	16 cP (30°C)	-	6,5 cP (30°C)	46 cP (30°C)

3. Dangerosité des substances utilisées dans le décapage chimique

Cette partie est résumée dans le Tableau 51 disponible en annexe à la page 133.

IV. Accidents répertoriés dans des unités de traitement et revêtements de métaux

Afin de mieux aborder les risques liés au décapage chimique, il est conseillé de faire une étude sur le retour d'expérience afin d'avoir une idée sur les accidents pouvant se passer et avoir un ordre de grandeur sur leur probabilité et leur gravité.

Ces accidents ont été recensés à partir de la base de données d'accidents industriels ARIA (France) et se sont tous déroulés dans une usine de traitement de surface. Ils ont été regroupés dans le Tableau 52 disponible en annexe en page 134 (18)

1. Risques professionnels d'origine chimique

Les risques professionnels sont à l'origine des accidents de travail et des maladies professionnelles ou à caractère professionnel. Les conséquences de ces risques sont modérées et affectent essentiellement les personnes présentes sur les lieux de travail.

Il s'agit le plus souvent de blessures et d'intoxications causant quelquefois des décès. Les dégâts matériels sont généralement faibles et restent limités aux postes de travail.

Les produits chimiques présentent un risque pour la santé des employés lorsque ces derniers y sont exposés ; on fait référence ici à la toxicité des produits. En dehors du fait qu'ils soient explosifs ou inflammables, ils peuvent être à caractère irritant, nocif, corrosif, infectieux voire même cancérigène et mutagène si l'on évoque une exposition à long terme. (19)

La toxicité des produits chimiques dépend des facteurs suivants :

- La nature chimique de la molécule.
- L'état physique du produit.
- Les quantités mises en jeu.
- La durée d'exposition.
- La stabilité de ces produits.

2. Risques professionnels des solutions utilisées dans le décapage

De par leurs natures toxiques et corrosives, les acides et les bases utilisées dans le décapage chimique présentent des risques graves pour la santé pouvant être fatals en cas d'exposition importante allant parfois jusqu'à la mort.

Nous pouvons répertorier à partir du tableau précédent les risques suivants :

- Brûlures cutanées sévères par contact ;
- Irritations des voies respiratoires ;
- Difficultés respiratoires ;
- Asphyxie ;
- Irritation des yeux ;
- Inhalation ;
- Dans le cas de la soude, les dommages liés aux brûlures causées potentiellement plus importants, cette dernière pénètre généralement les tissus plus profondément que les acides.

V. Les accidents industriels majeurs

1. Définition

Les accidents industriels sont des accidents technologiques qui ont lieu lors des processus industriels, le plus souvent dans l'enceinte même des usines. Il est bien connu que les industries mettent en œuvre, sur une grande échelle, une foule de produits et de processus dangereux, présentant des risques d'accidents et de maladies.

Le Bureau international du travail (BIT) à Genève donne la définition suivante :

« L'expression **accident majeur** (industriel) désigne un événement inattendu et soudain, y compris en particulier une émission, un incendie ou une explosion de caractère majeur, dû à un développement anormal dans le déroulement d'une activité industrielle, entraînant un danger grave, immédiat ou différé, pour les travailleurs, la population ou l'environnement à l'intérieur ou à l'extérieur de l'installation et mettant en jeu un ou plusieurs produits dangereux. »

La directive Seveso II de 1996 définit l'accident majeur comme étant :

« Un événement tel qu'une émission, un incendie ou une explosion d'importance majeure résultant de développements incontrôlés survenus au cours de l'exploitation d'un établissement couvert par la présente directive, entraînant pour la santé humaine, à l'intérieur ou à l'extérieur de l'établissement, et/ou pour l'environnement, un danger grave, immédiat ou différé, et faisant intervenir une ou plusieurs substances dangereuses. »

2. Nature chimique des risques industriels majeurs

En examinant les différents accidents industriels majeurs, la nature chimique de ces accidents apparaît clairement. En effet, La quasi-totalité des accidents industriels majeurs est due à des produits et des réactions chimiques dangereux. En d'autres termes, c'est l'existence de risques chimiques qui explique ces accidents catastrophiques tant pour l'environnement que pour les hommes et les bâtiments. Les explosions, incendies et fuites de produits toxiques sont les conséquences directes ou indirectes de risques chimiques existant, autrement dit de la présence de produits chimiques dangereux, inflammables, explosifs ou toxiques. Il suffit alors d'un élément mineur, par exemple la présence d'un produit étranger, d'une étincelle ou d'un phénomène mal contrôlé pour que l'accident se produise.

3. Accidentologie et retour d'expérience

L'accidentologie de l'industrie chimique constitue un élément incontournable de l'évaluation et l'appréciation du risque. La connaissance des accidents permet l'identification des enjeux relatifs aux événements et aux installations similaires. Elle fournit également aux personnes potentiellement exposées à un accident une indication concrète du niveau de vigilance dont font l'objet les installations à risques. (19)

Le Tableau 6 regroupe les plus grandes catastrophes industrielles impliquant des produits chimiques :

Tableau 6 : Catastrophes industrielles dues aux produits chimiques

Lieu	Année	Accidents	Conséquences
Seveso ITALIE	1976	Formation d'un nuage de dioxine.	Pas de mort sur le coup, mais 37000 personnes touchées.

Bhopal INDE	1984	Formation d'un nuage très toxique.	2500 morts et 250000 blessés.
Griesheim ALLEMAGNE	1993	Emballement thermique d'une réaction.	Impact médiatique considérable.
Rion de Janeiro BRESIL	1998	Explosion dans une usine d'artifices.	19 morts.
Toulous FRANCE	2001	Explosion d'un stockage d'ammonitrates.	31 morts.

4. Conséquences d'accidents majeurs

Les accidents industriels majeurs peuvent avoir trois conséquences importantes. Celles-ci se distinguent également par de nombreux accidents et incidents habituels connus dans les milieux industriels. Le schéma de la Figure 16 permet d'illustrer ces conséquences :

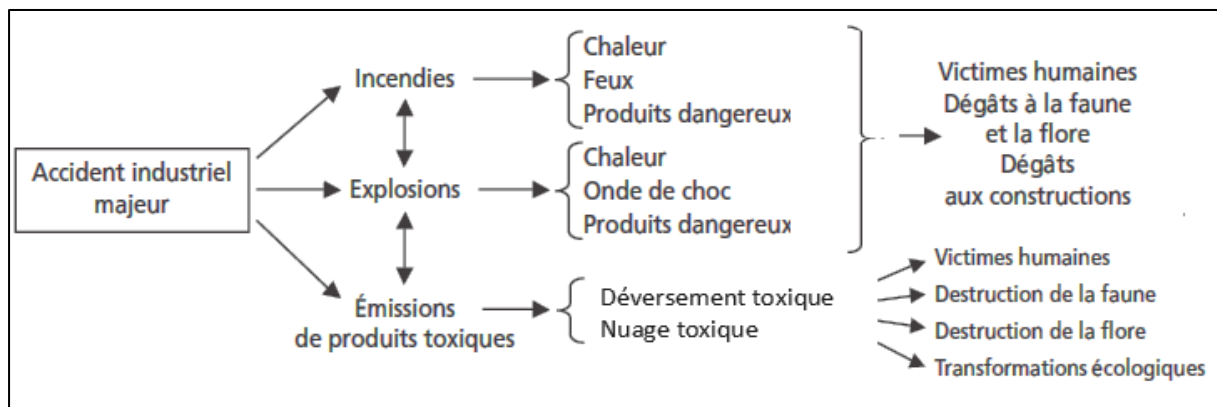


Figure 16 : Schématisation des conséquences d'accidents majeurs

- 1) **L'incendie** : Un incendie résulte de l'inflammation d'une substance à l'intérieur de son confinement ou à la suite d'une perte de confinement. Un incendie émet de la chaleur (radiation thermique) et peut être suivi ou être à l'origine d'une explosion.
- 2) **L'explosion** : L'explosion est définie comme étant un éclatement violent soudain ; cet éclatement est dû essentiellement à la libération de gaz chauds sous pression. C'est un phénomène où l'énergie potentielle d'un système, libérée très rapidement, a un pouvoir destructeur élevé car elle est transmise à son environnement.
- 3) **L'émission de produits toxiques** : elle peut être la conséquence d'un déversement de liquide, ou d'une formation d'un nuage toxique dans l'air, elle dépend des propriétés des produits émis. (20)

5. Risques majeurs relatifs aux substances utilisées dans le décapage chimique

Les solutions du décapage chimique ne sont ni inflammables ni explosives. Cependant, compte tenu de leurs caractères toxiques, fortement corrosifs et irritants, elles peuvent présenter un danger en cas de déversement ou de formation d'un nuage toxique

5.1. Déversement d'un produit toxique

Un déversement a lieu lorsqu'il y a perte de confinement d'un produit. Les caractéristiques d'un déversement (quantité, durée, localisation, etc.) sont fonction notamment de la nature du produit, des conditions de la perte de confinement (grosueur et localisation de la fuite, présence d'un bâtiment, etc.) et des caractéristiques du sol.

Un déversement peut entraîner notamment la contamination du sol et de l'eau, la destruction de la faune, de la flore, des habitats terrestres et aquatiques, du milieu naturel ainsi que la perturbation des activités humaines. Les caractéristiques du produit ainsi que le cheminement potentiel du déversement sont des informations importantes pour établir les impacts appréhendés sur le milieu récepteur. La présence d'un cours d'eau, d'un plan d'eau ou d'un réseau d'égouts à proximité doit être considérée puisqu'elle peut favoriser le déplacement du produit déversé et augmenter son rayon d'influence. Un déversement peut aussi être à l'origine d'un nuage toxique, si le produit est toxique et volatil, d'un incendie ou d'une explosion si le produit est inflammable.

5.2. Formation d'un nuage toxique

Un nuage toxique est formé lorsqu'il y a perte de confinement d'un produit toxique gazeux à température et pression ambiantes (par exemple l'ammoniac) ou d'un produit toxique volatil (par exemple l'acide chlorhydrique). Il peut aussi être formé à la suite de la réaction entre des matières incompatibles dans un procédé découlant d'une perte de contrôle ou de l'introduction accidentelle d'une matière indésirable dans un procédé. Les caractéristiques du nuage toxique (dimensions, durée, localisation, etc.) dépendent notamment de la nature des produits, des réactions, des conditions de perte de confinement (grosueur et localisation de la fuite, présence d'un bâtiment, etc.) et des conditions météorologiques.

Conclusion

L'installation de décapage chimique présente de nombreux risques liés d'une part à la complexité de l'installation et des nombreux équipements assurant le traitement des pièces (tels que les thermoplongeurs, la tour de lavage, le système d'alimentation) et d'autre part aux substances acides et basiques.

Ces risques peuvent avoir un impact beaucoup plus important pouvant aller au-delà de la zone de décapage chimique et atteindre d'autres opérateurs, installations ainsi que l'environnement avoisinant.

Les chapitres suivants vont traiter les risques que peut générer l'ensemble des équipements, le procédé de traitement des pièces et les produits chimiques en place, en suivant une démarche de gestion des risques qui fait appel aux méthodes d'analyse cités dans le chapitre précédent.

Chapitre 4 :
Application des
méthodes d'analyse de
risque

Introduction

L'analyse de risque établie a pour objectif de mettre en évidence les scénarios les plus critiques qui mènent aux accidents les plus redoutés.

Dans cette partie, les résultats des méthodes d'analyse de risques sont exposés afin de permettre d'évaluer la criticité de chaque risque et de trancher surtout dans les choix des scénarios dont il faut approfondir l'étude.

La méthode adoptée et les moyens utilisés sont exposés sur la Figure 17 :

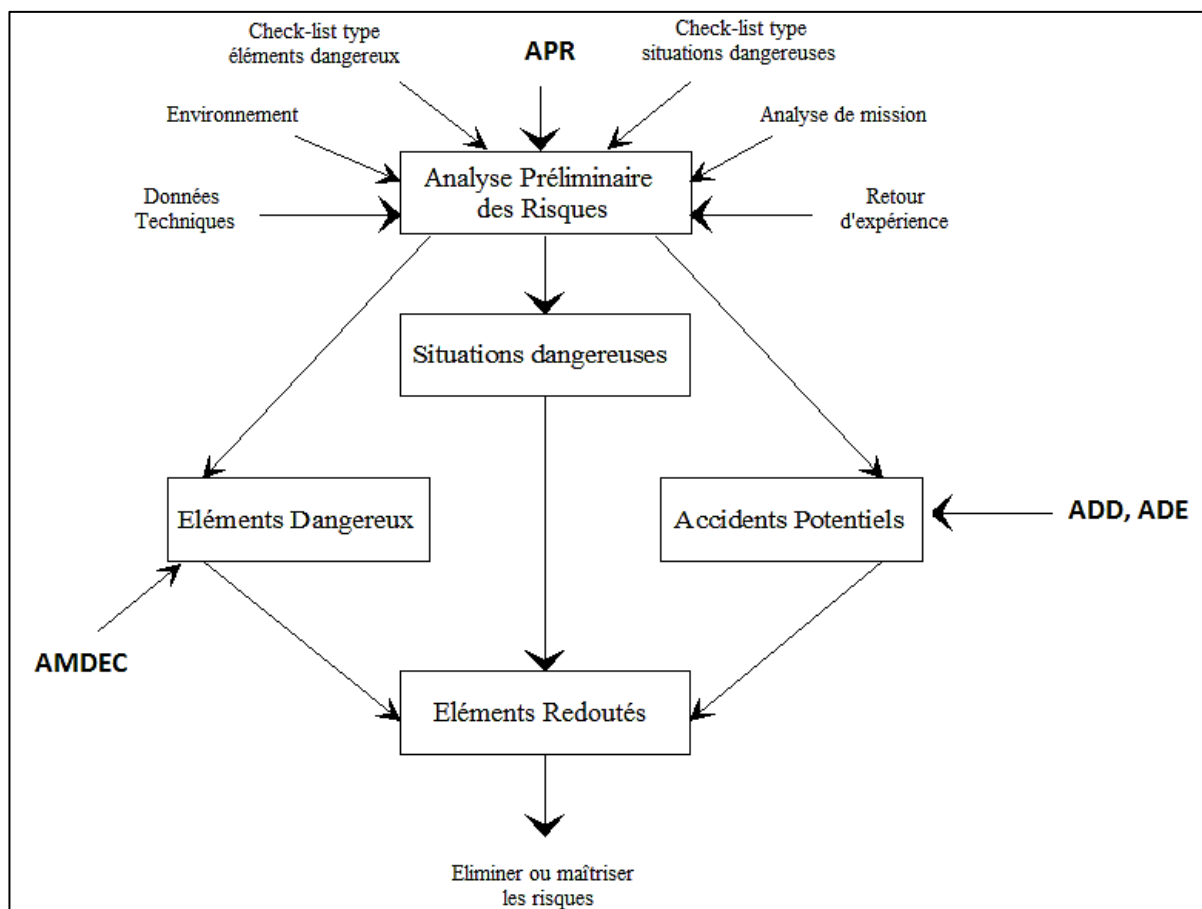


Figure 17 : Méthode et moyens adoptés dans l'analyse de risque du décapage chimique.

I. Décomposition fonctionnelle de l'installation de décapage chimique

Les risques étudiés peuvent concerner les équipements de l'installation de décapage chimique, le process ou bien les produits utilisés. Une décomposition fonctionnelle de l'installation s'avère utile, voire même nécessaire pour certaines méthodes utilisées.

La décomposition fonctionnelle d'une installation donnée revient à disséquer le système global en plusieurs sous-systèmes (voir Figure 18). Chaque sous système est chargé d'accomplir une tâche ou une fonction bien précise. Cette démarche suivie d'une analyse fonctionnelle permet ainsi de parcourir le système en entier et de prendre en considération chaque équipement, dispositif,

ou procédé qui peut, en cas d'accident ou de défaillance, avoir un impact préjudiciable sur le système, la vie humaine ou l'environnement.

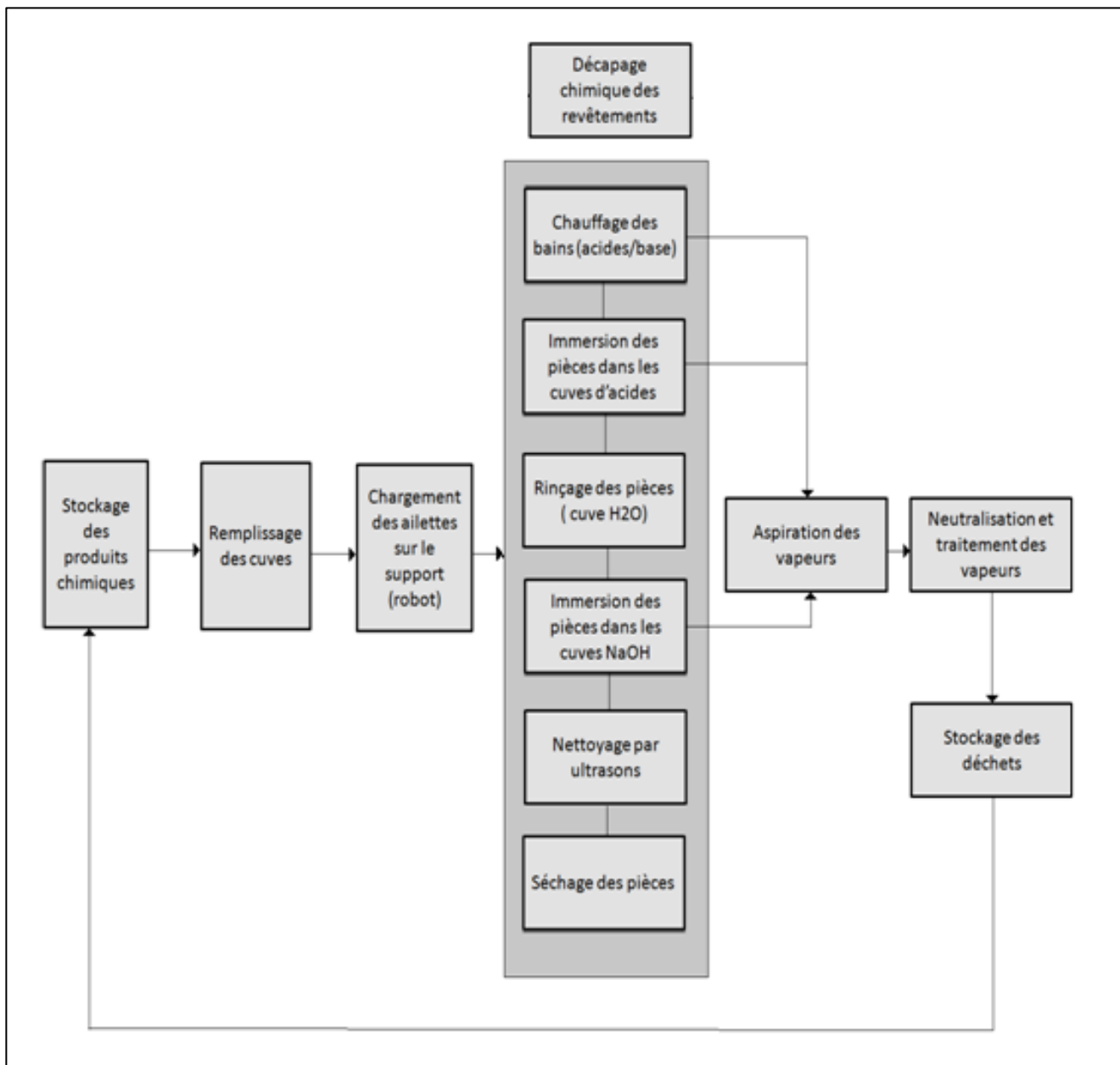


Figure 18 : Schéma simplifié du processus de décapage chimique

Table 1 : Décomposition fonctionnelle du décapage chimique

N° du sous-système	Nom	Fonction	Composants
#1	Déplacement des charges (Robot)	Le robot est un dispositif sur lequel seront accrochées les ailettes, il assure leur déplacement d'une cuve à une autre.	Support (porte ailettes)
			Roues
			Chemin de roulement
			Barre de préhension
#2	Remplissage des bacs de stockage	Chargement des bacs de stockage en produits chimiques à partir des IBC.	Pompe électrique
			Tuyaux en PVC
#3	Stockage des produits	Stockage des acides (HCl, H ₃ PO ₄ , H ₂ SiF ₆). Stockage de la base (NaOH).	Bacs de stockage
			Indicateurs de niveau
			Fosse de déchets
			Pompe électrique
			Pompes d'évacuation pneumatiques
#4	Circuit d'alimentation	Alimentation des cuves de décapage à partir des bacs de stockage, alimentation des pompes de filtration à partir de la bêche à eau.	Canalisations
			Pompes doseuses
			Vannes d'alimentation
#5	Vidange des cuves	Vidange manuelle et vidange automatique des bains acides et basiques.	Vannes de vidange à bride
			Trop plein
			Pompe pneumatique
			Canalisation
#6	Traitement des pièces (cuves de traitement)		Cuves de traitement en PVC
			Cuves de rétention métalliques

		Enlèvement et élimination de l'ancien revêtement thermique couvrant les ailettes dans des cuves de traitement.	Bassin de rétention
			Pompes de filtration
			Pompes d'évacuation
			Indicateurs de niveau
			Thermostats
#7	Système de chauffage des cuves	Chauffage des solutions chimiques.	Thermoplongeurs
			Sondes de température
#8	Nettoyage ultrason	Élimination des résidus de revêtement dans les microfissures des ailettes par des ondes ultrasons.	Cuve de nettoyage ultrason
			Générateurs électriques
			Plaques d'émission des ondes ultrasons
#9	Séchage des pièces	Remise en état des ailettes par séchage.	Ventilateur
			Résistance
#10	Système d'aspiration des vapeurs	Aspiration des vapeurs dégagées par les bains d'acides et de base chauffés.	Gaines d'aspiration au niveau des cuves
			Couvercle amovible
			Ventilateurs et collecteurs à soufflets
#11	Traitement des vapeurs (tour de lavage)	Lavage des vapeurs nocives par réactions de transfert massiques.	Tour d'absorption
			Turbine
			Pompes centrifuges
			Réservoir d'eau
			Réservoir de soude
			pH mètre

II. Application de la méthode APR

Notre analyse des risques nécessite le recensement de tous les risques liés au décapage chimique. L'analyse préliminaire des risques nous permet d'évaluer leur criticité pour les hiérarchiser mais aussi de les classer selon des catégories bien définies, en mettant l'accent sur les risques critiques et les risques inacceptables.

Le but final de l'APR étant d'identifier les points critiques devant faire l'objet d'une étude plus détaillée, il serait par conséquent nécessaire de se servir des niveaux de criticité.

1. Le niveau de criticité des risques sans barrière de sécurité

Dans un premier temps, on calcule la criticité des risques en supposant qu'il n'y a aucune barrière de sécurité. Cette phase s'avère utile en cas de changement dans le process ou de mise en place d'autres barrières de sécurité. Elle permet également de comparer les résultats de la criticité avec et sans barrières sécuritaires pour enfin estimer leur performance. Le calcul de la criticité est reporté sur le Tableau 7 et représenté graphiquement sur la Figure 19.

Tableau 7 : Répartition des niveaux de risque sans barrière de sécurité par la méthode APR

	Risques acceptable	Risques critiques	Risques inacceptables	Total risque
Nombre de risques	2	9	6	17
Pourcentage de risques	12 %	53 %	35 %	100 %

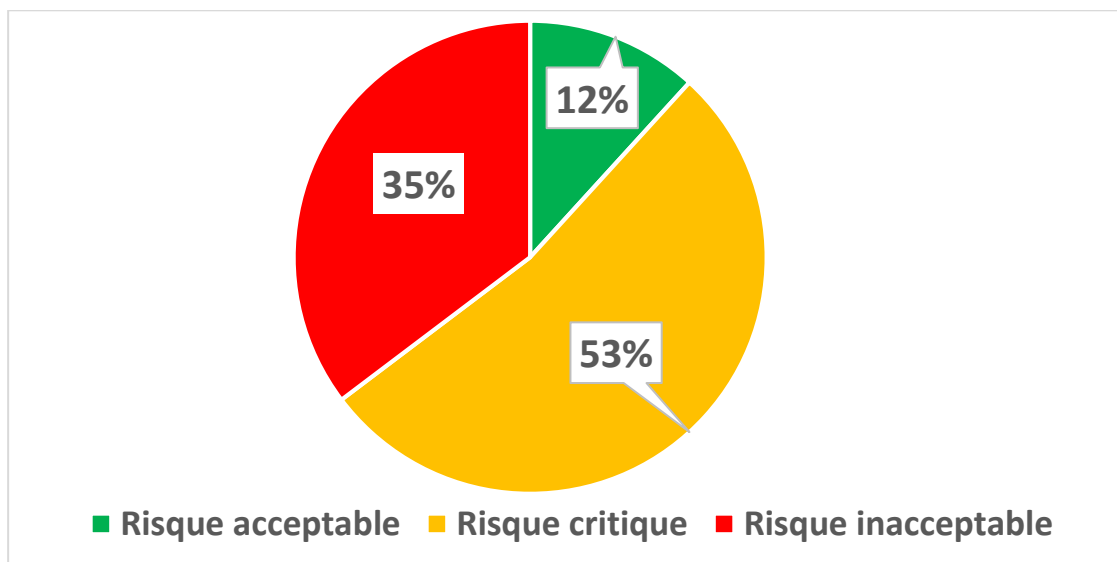


Figure 19 : Criticité des risques sans barrières de sécurité par la méthode APR

2. Le niveau de criticité réelle des risques

Afin de rendre notre analyse plus efficace, il faut prendre en considération les mesures de prévention et de protection qui sont déjà en place. Les mesures de prévention peuvent réduire

la probabilité d'occurrence du risque. De même, les mesures de protection peuvent en réduire la gravité. On obtient ainsi une nouvelle valeur de la criticité, qui représente la criticité actuelle.

Le Tableau 8 permet de visualiser les risques selon leur criticité. La plus grande partie des risques est jugée critique. La majorité des risques se situe dans la partie gauche basse du tableau. Cela résulte du fait que ces risques sont à probabilité et gravité moyennes ou basses.

Tableau 8 : Classement des risques selon leur criticité - méthode APR

Gravité	Probabilité			
	1	2	3	4
4	R71			
3	R23-R26-R27- R61	R22- R24- R25-R42-R51	R21	
2	R11		R31	
1	R12	R41	R28	R43

De même que pour le risque sans barrière, le Tableau 9 a été dressé pour donner le calcul de la criticité avec barrière, suivi de la Figure 20 pour la représentation graphique des résultats.

Tableau 9 : Répartition des niveaux de risque avec barrière de sécurité - méthode APR

	Risques acceptable	Risques critiques	Risques inacceptables	Total risque
Nombre de risques	4	12	1	17
Pourcentage de risques	23 %	71 %	6 %	100 %

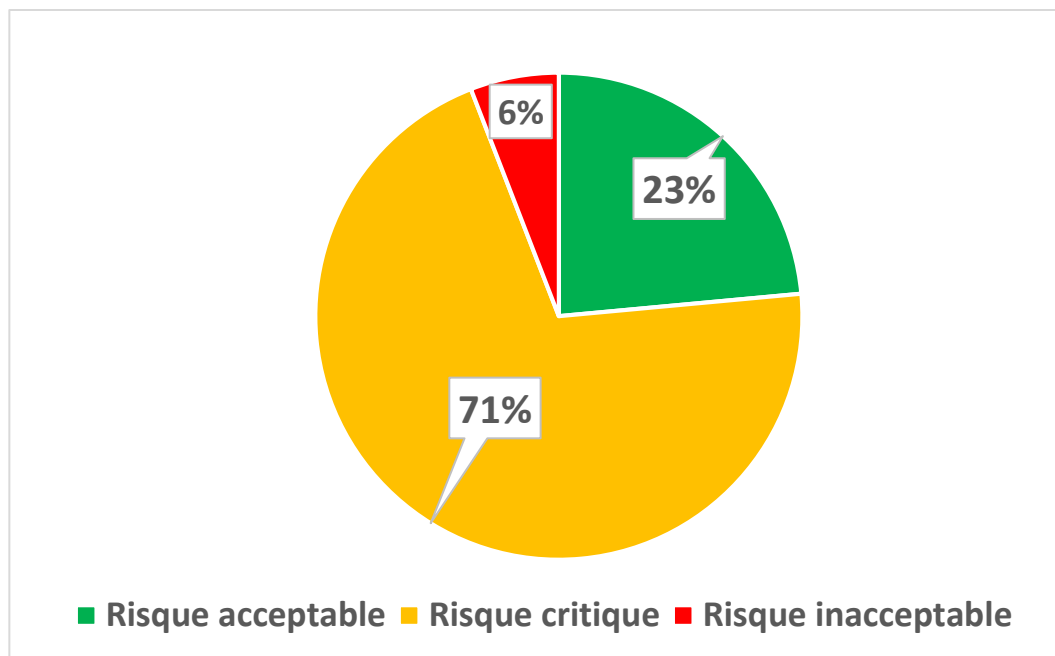


Figure 20 : Criticité des risques avec barrières de sécurité - méthode APR

3. Interprétation des résultats avec barrière de sécurité

Un seul risque parmi 17 est jugé inacceptable, ce qui montre que l'entreprise investit dans le préventif plutôt que dans le curatif. Cela s'explique par le bon choix des équipements et des produits dès la conception.

12 risques sont jugés critiques. Un nombre aussi important doit être sérieusement pris en considération. Des mesures doivent être mises en œuvre de manière à réduire leur criticité.

4 risques acceptables ont été dénombrés. Par conséquent, ils ne seront pas pris en compte lors des études qui vont suivre.

4. Comparaison des résultats de criticité avec et sans barrières de sécurité

Les barrières de sécurité ont modifié la criticité des risques. En effet, la proportion des risques acceptables a doublé et le nombre des risques inacceptables est considérablement réduit. Cependant, le nombre de risques critiques a augmenté. Globalement, on peut conclure que les mesures préventives et correctives existantes ont pu réduire une bonne partie des risques. Néanmoins, les risques critiques existent toujours et nécessitent de meilleures mesures de sécurité.

La suite de notre étude aborde les cas suivants :

- Déversement des acides sans ou avec contact de la base ou des pièces métalliques à traiter ;
- Déversement ou fuite de la base ;
- Surchauffe des solutions acides ;
- Défaillances dans la tour de lavage ;
- Défaillance du système d'aspiration.

III. Application de la méthode AMDEC

Pour rappel, le but de l'emploi de cette méthode est de déterminer les points faibles du système, mettre en évidence les modes de défaillance des composants et leurs causes pour étudier leurs conséquences. C'est une manière d'approfondir notre analyse en tenant compte de chaque composant dont la défaillance peut nuire au process.

1. Niveau de criticité des risques sans détection

Pour évaluer la criticité primaire (C'), on classe en premier temps les risques en tenant compte de deux paramètres : probabilité (P) et gravité (G), sans prendre en compte le paramètre détection, ce qui donne : $C' = P \times G$.

Tableau 10 : Classement des risques selon leur criticité sans détection - méthode AMDEC

Gravité	Probabilité			
	1	2	3	4
4				R7
3		R1-R3-R4-R8-R14-R17	R2-R9-R21	R10-R20
2	R15	R13-R16	R6-R12	R5-R11-R19
1				R18

Le Tableau 10 permet de visualiser les risques selon leur criticité. La plus grande partie des risques est jugée critique.

Tableau 11 : Répartition des niveaux de risque sans détection - méthode AMDEC

	Risques acceptable	Risques critiques	Risques inacceptables	Total risque
Nombre de risques	3	12	6	21
Pourcentage de risques	14%	57%	29%	100%

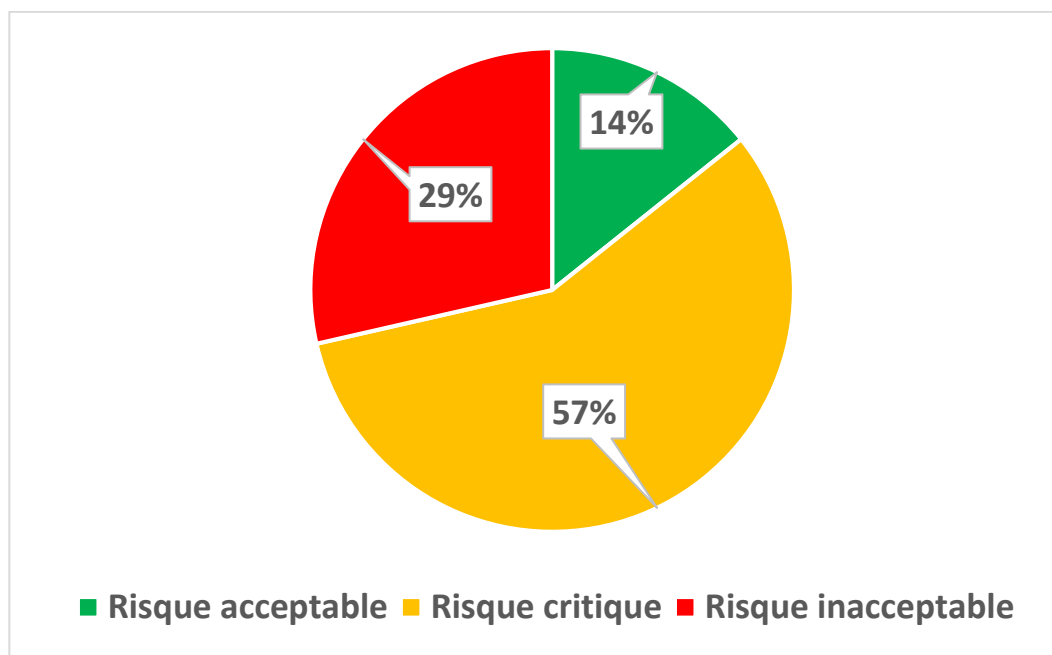


Figure 21 : Criticité des risques sans détection – méthode AMED

2. Niveau de criticité des risques avec détection

La méthode AMDEC nous donne la possibilité de considérer un troisième paramètre pouvant influencer fortement les conséquences de la défaillance. Ce paramètre est la détection ; le calcul de la criticité doit donc l'inclure et devient : $C = P \times G \times D$.

On obtient par conséquent la criticité de chaque risque.

Tableau 12 : Répartition des niveaux de risque avec détection - méthode AMDEC

	Risques acceptable	Risques critiques	Risques inacceptables	Total risque
Nombre de risques	8	9	4	21
Pourcentage de risques	38%	43%	19%	100%

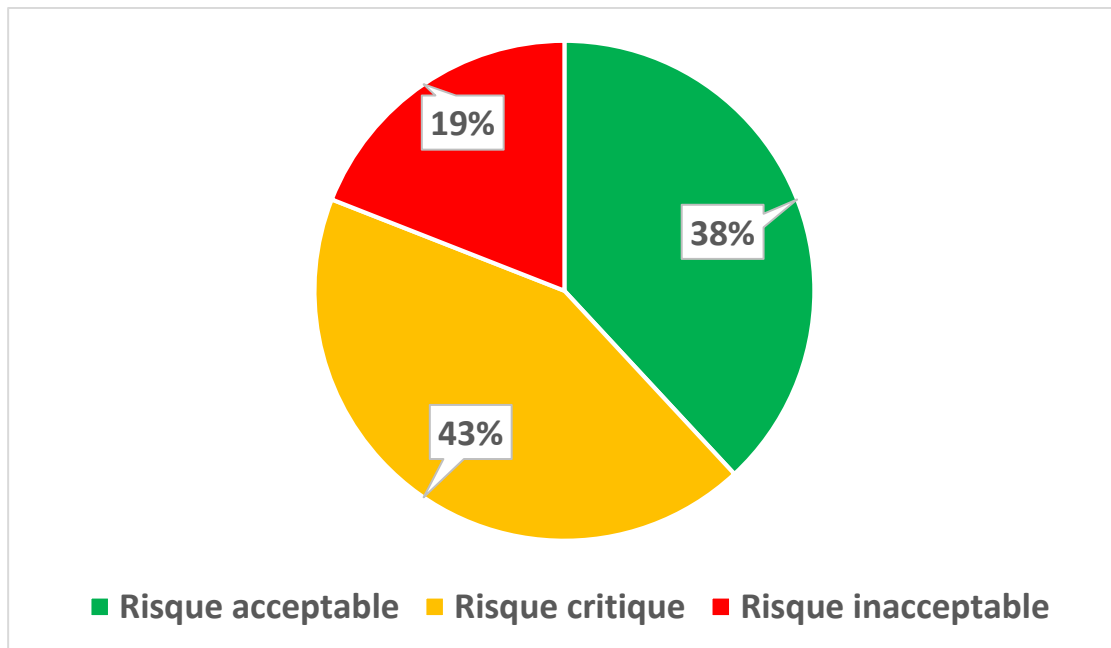


Figure 22 : Résultat final de l'AMDEC

3. Influence de la détection sur la criticité

En prenant en compte le paramètre « détection », le nombre des risques jugés acceptables a augmenté de plus de 60% (voir Tableau 11 et Tableau 12). Ceci s'accompagne d'une diminution du nombre de risques jugés critiques et ceux jugés inacceptables.

Dans l'absolu, il n'est pas approprié de comparer les deux criticités relevées dans cette méthode. En effet, la première est obtenue à l'aide de deux paramètres (P et G) et la deuxième en fait intervenir un troisième (D). D'une part, un risque jugé acceptable peut voir sa criticité augmenter juste par absence de détection. L'absence de détection est justifiée ; on investit dans la détection des risques les plus critiques. D'autre part, la criticité d'un risque jugé critique ou même inacceptable peut diminuer à cause de la présence d'une détection. Cette détection reste tout de même un élément qui peut être défaillant.

Les éléments les plus défaillants sont les pompes d'évacuation, les cuves de rétention et les arrosoirs de la tour de lavage. Nous allons donc nous intéresser aux cas de présence de fuites d'acides ou de bases et à la défaillance du système de lavage des vapeurs.

Par la suite, nous allons élaborer deux méthodes ; une pour calculer les probabilités de ces événements et une autre pour calculer la probabilité de défaillance de la barrière de sécurité dont la détection.

IV. Application de la méthode Add

Les résultats de l'AMDEC et de l'APR nous ont permis d'identifier quatre événements redoutés critiques, pour lesquels nous élaborerons des arbres de défaillances quantitatifs.

1. Listing des événements redoutés

Voici la liste des événements redoutés :

- ER1 : Fuite (acide/base) au niveau du stockage ;
- ER2 : Fuite (acide/base) au niveau de la salle des opérations ;
- ER3 : Mélange acide-base (au niveau du stockage et de la salle des opérations) ;
- **ER4 : Echappement des gaz acides de la tour de lavage**

La quantification de l'Add de chaque événement redouté se fait par le calcul des probabilités de défaillance des équipements. Ceci est possible à partir de la base de données *Offshore RELiability DATA* (OREDA) qui porte spécifiquement sur la performance des équipements en matière de fiabilité, disponibilité, maintenabilité et sécurité. Enfin, cette méthode fournit les moyens de calculs des probabilités et fréquences de défaillance des divers équipements qui composent le décapage chimique.

Les données relatives à chaque événement redouté (ER) seront synthétisées dans des tableaux.

2. ER1 : Fuite acide/base au niveau du stockage

2.1. Fuite d'un seul acide

La Figure 23 permet de schématiser l'Add menant à la fuite d'un seul acide au niveau du stockage.

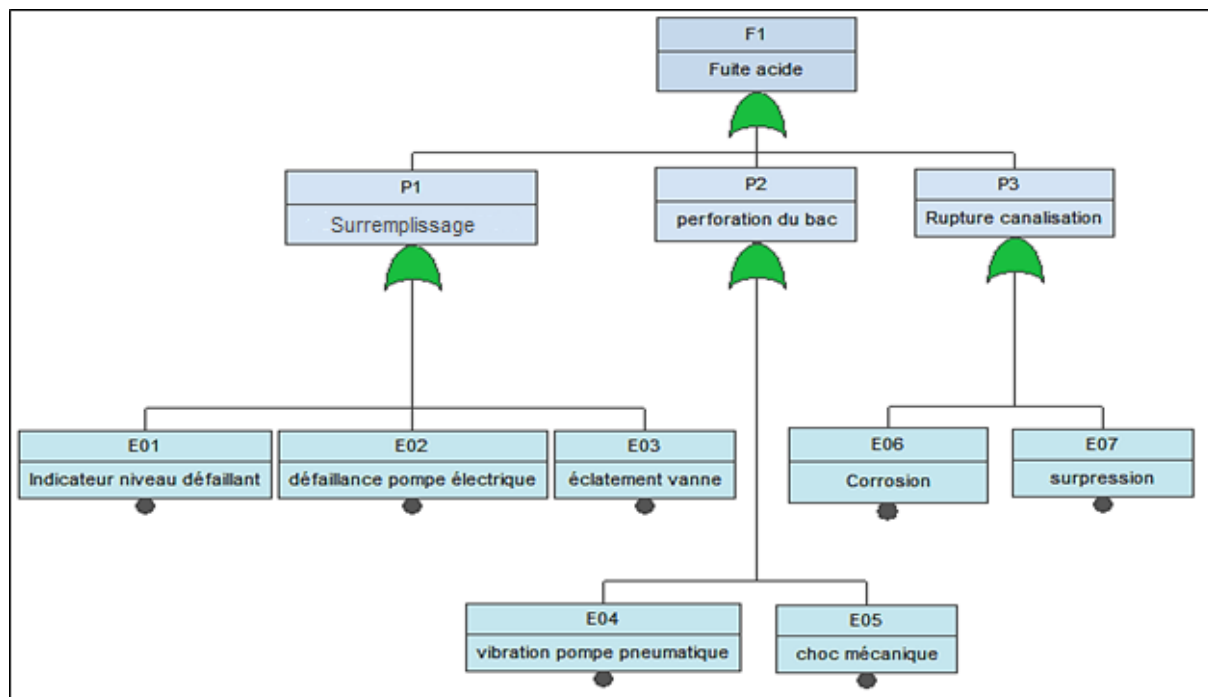


Figure 23 : Arbre de défaillance de la fuite d'un seul acide au niveau du stockage

2.2. Fuite des acides

Comme il y a trois acides soumis aux mêmes conditions (même température, pression et type de bac de stockage), la probabilité de fuite d'un acide est la même pour tous les acides (qui est égale à F1).

La Figure 24 résume l'Arbre de défaillance de la fuite de deux acides et plus.

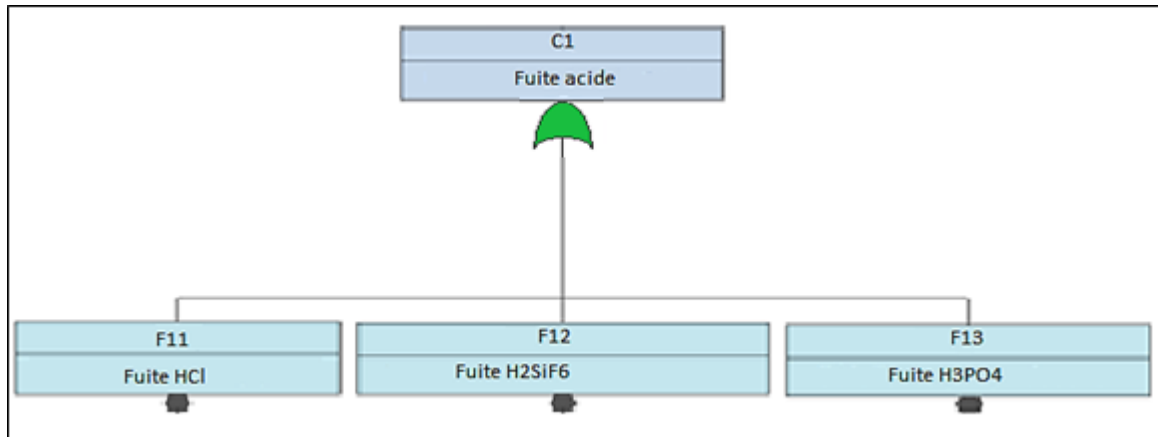


Figure 24 : Arbre de défaillance de la fuite des acides au niveau du stockage

2.3. Fuite de la base

De même que pour la fuite de l'acide, la Figure 25 donne l'AdD menant à la fuite de la base.

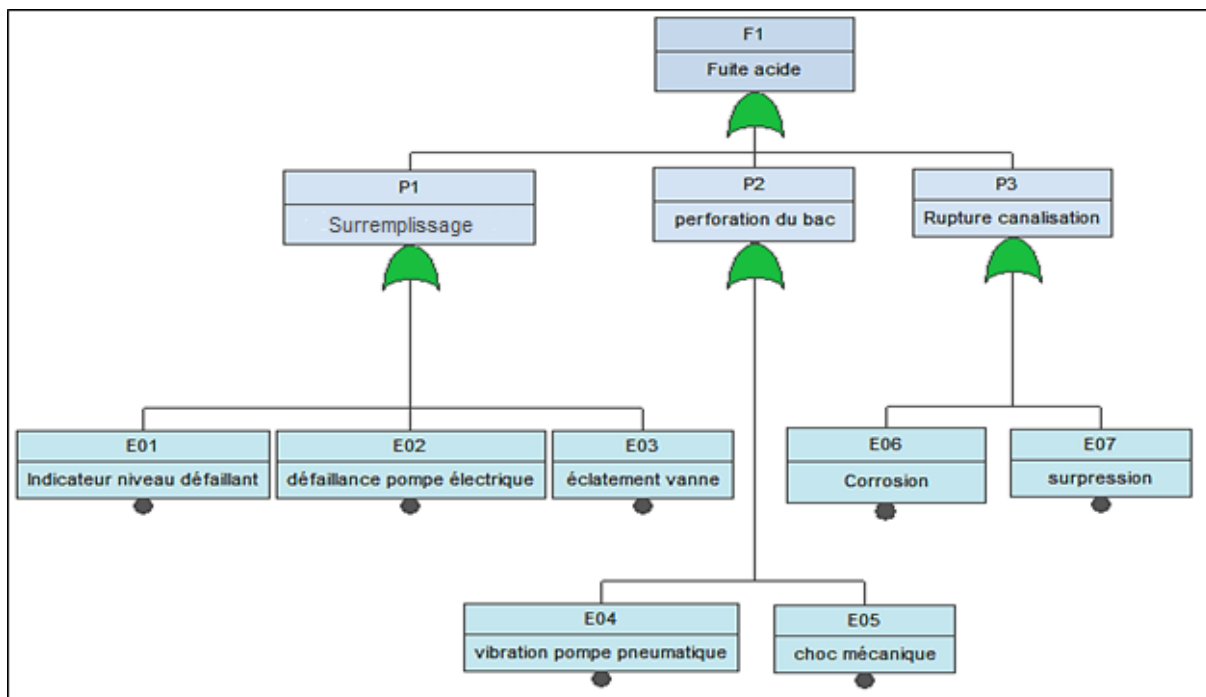


Figure 25 : Arbre de défaillance de la fuite de la base au niveau du stockage

Les arbres de défaillances de la fuite de l'acide (F1) et la fuite de la base (F2) au niveau du stockage présentent les mêmes combinaisons des causes. Elles sont donc identiques. On en

conclut que les probabilités d'occurrence des deux évènements sont égales. Il nous suffit alors de calculer la probabilité de la fuite de l'acide pour en déduire celle de la base.

2.4. Probabilité d'occurrence de la fuite au niveau du stockage

Les probabilités des éléments de base de l'AdD de la fuite au niveau du stockage sont données comme suit :

Tableau 13 : Probabilités de défaillance des équipements menant à la fuite d'acide/base au niveau du stockage

Equipements / Evènements	Codes	Probabilité
Défaillance de l'indicateur de niveau	E01	$9,2 \times 10^{-5}$
Défaillance de la pompe électrique	E02	$4,01 \times 10^{-5}$
Défaillance de la vanne	E03	$6,2 \times 10^{-2}$
Vibration de la pompe pneumatique	E04	$14,3 \times 10^{-3}$
Choc mécanique	E05	20×10^{-5}
Corrosion	E06	$1,6 \times 10^{-5}$
Surpression	E07	$4,5 \times 10^{-5}$

A partir de ces données, nous pouvons calculer la probabilité d'occurrence de la fuite d'acide au niveau du stockage, notée F1:

- $F1 = P1 + P2 + P3$
- $F1 = E01 + E02 + E03 + E04 + E05 + E06 + E07$
- **$F1 = 5,88 \times 10^{-3}$**

Cela implique que la probabilité d'occurrence de la fuite des acides au niveau du stockage se calcule comme suit :

- $C1 = 3 \times F1$
- **$C1 = 1,76 \times 10^{-2}$**

Par extension, la fuite de la base au niveau du stockage est donnée comme suit :

- $F2 = F1$
- **$F2 = 5,88 \times 10^{-3}$**

3. ER2 : Fuite acide/base au niveau de la salle des opérations

3.1. Fuite d'une solution d'acide

La Figure 26 schématise l'AdD de la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations.

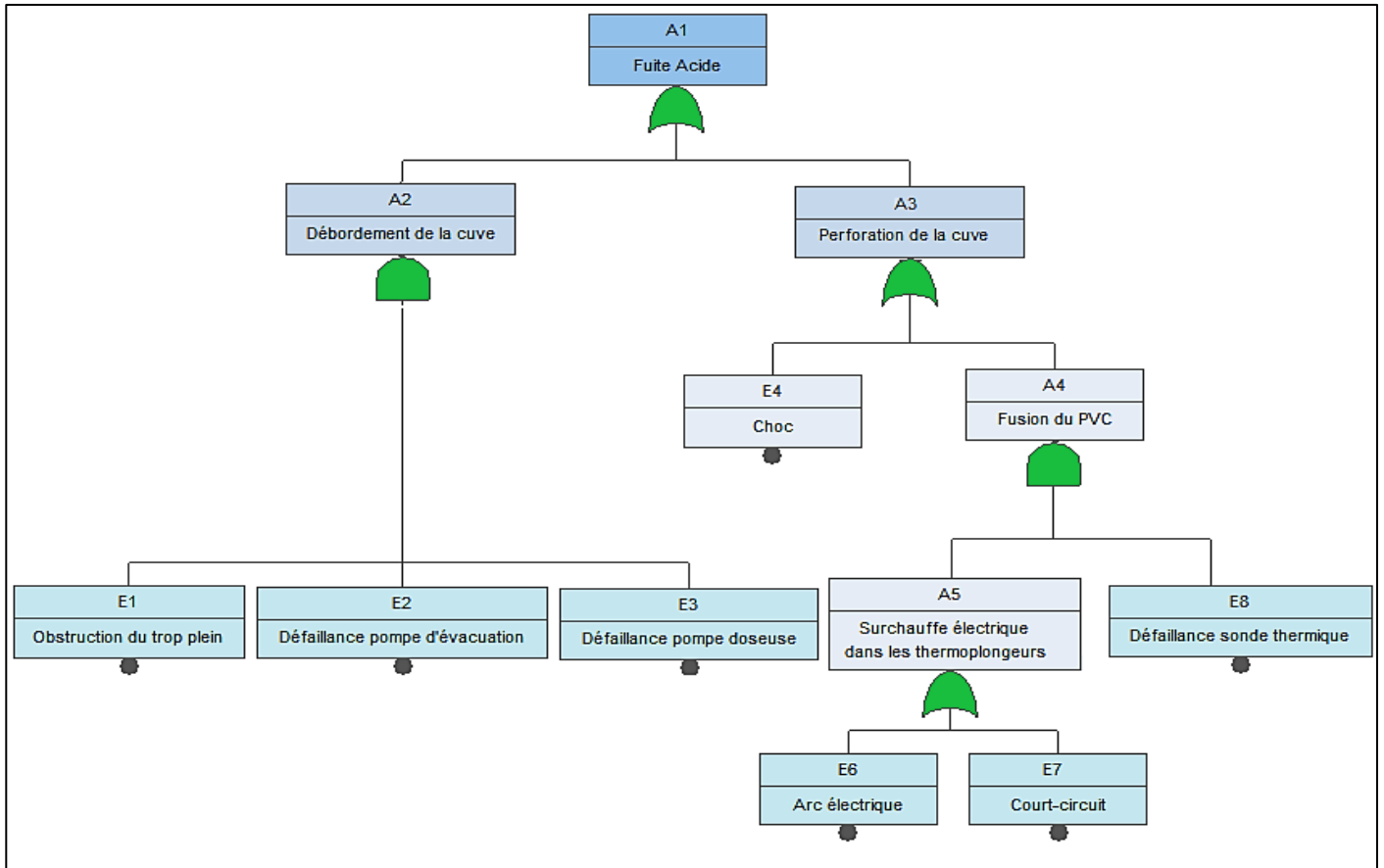


Figure 26 : Arbre de défaillance de la fuite d'une solution acide au niveau de la salle des opérations

Au niveau de la salle des opérations, il y a deux cuves qui contiennent le mélange d'acide. Ces cuves sont soumises aux mêmes conditions (même température, contenu et type). La probabilité de fuite est la même au niveau des deux cuves et elle est égale à A1. La Figure 27 donne l'AdD de fuite de l'acide à partir des deux solutions, la probabilité étant notée C2.

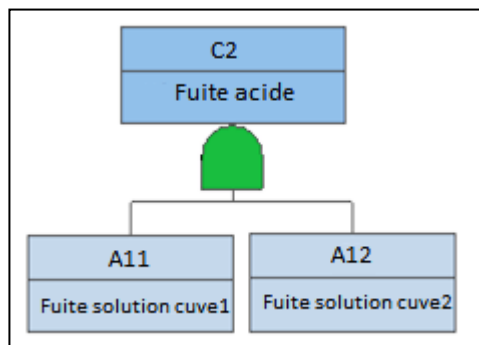


Figure 27 : Arbre de défaillance de la fuite des solutions acides au niveau de la salle des opérations

3.2. Fuite de la base

De même que pour l'acide, la Figure 28 représente l'Add menant à la fuite de la base.

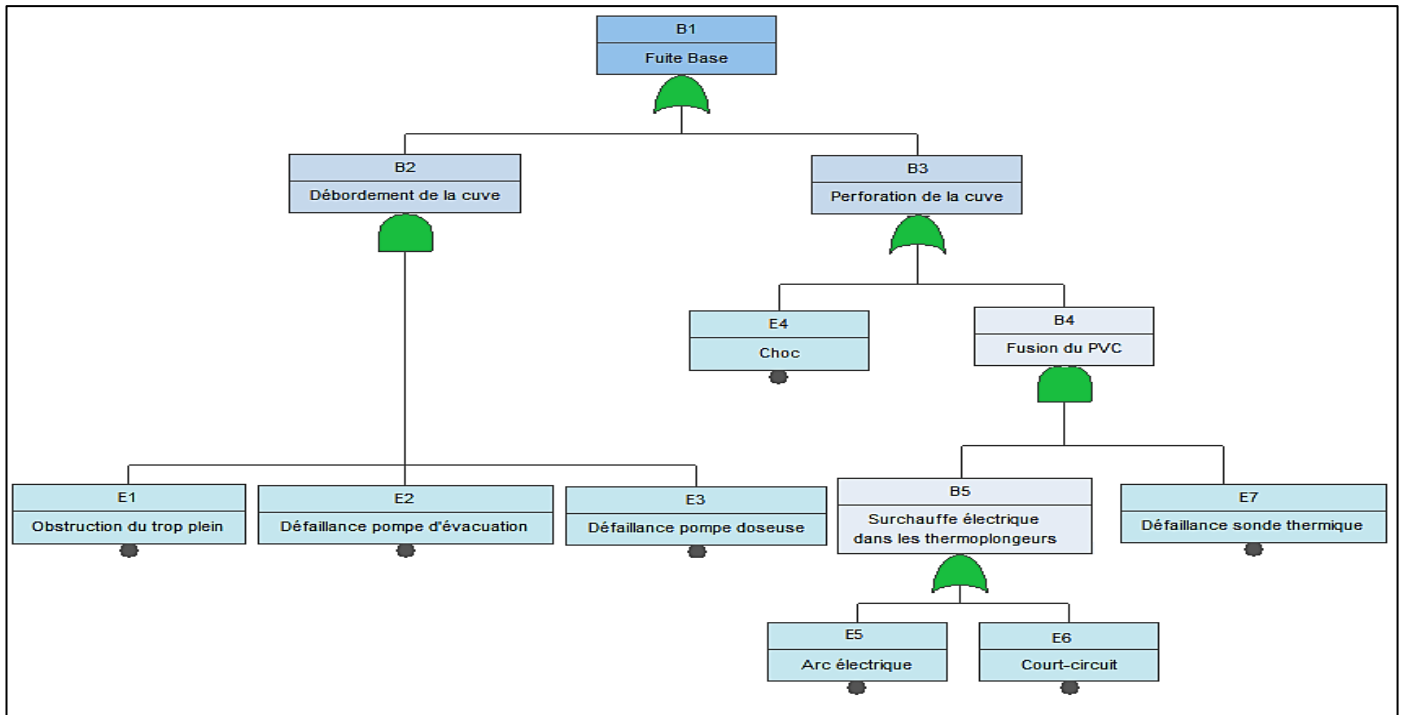


Figure 28 : Arbre de défaillance de la fuite de la base au niveau de la salle des opérations

3.3. Probabilité d'occurrence de la fuite au niveau de la salle des opérations

Les probabilités des éléments de base de l'Add de la fuite au niveau de la salle des opérations sont inscrits dans le tableau qui suit :

Tableau 14 : Probabilités de défaillances des équipements menant à la fuite d'acide/base au niveau de la salle des opérations

Equipements/ Évènements	Codes	Probabilité
Défaillance pompe d'évacuation	E2	$4,01 \times 10^{-5}$
Défaillance pompe doseuse	E3	$3,7 \times 10^{-5}$
Défaillance sonde thermique	E7	$7,4 \times 10^{-2}$
Obstruction du trop plein	E1	$9,1 \times 10^{-5}$
Choc	E4	6×10^{-3}
Arc électrique	E5	$3,8 \times 10^{-3}$
Court-circuit	E6	5×10^{-3}

A partir de ces données, nous pouvons calculer la probabilité d'occurrence de la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations. On commence par l'acide :

➤ $A1 = A2 + A3$

Avec :

➤ $A2 = E1 \times E2 \times E3$

➤ $A3 = ((E5 + E6) \times E7) + E4$

Ce qui donne :

➤ $A1 = 6,65 \times 10^{-3}$

La probabilité d'occurrence de la fuite des solutions d'acide est donnée par extension :

➤ $C2 = 2 \times A1$

➤ $C2 = 1,33 \times 10^{-2}$

Les arbres de défaillances sont également identiques au niveau de la salle des opérations pour l'acide et la base. Ce qui donne rapidement la probabilité de fuite dans la salle des opérations pour la base comme ceci :

➤ $B1 = A1$

➤ $B1 = 6,65 \times 10^{-3}$

4. ER3 : Mélange acide-base (M)

Pour obtenir la probabilité du mélange acide-base, on additionne les probabilités obtenues au niveau du stockage et au niveau de la salle des opérations.

4.1. Au niveau du stockage (M1)

Le contact acide-base aura lieu seulement en cas de fuite de l'acide et de la base simultanément. La Figure 29 schématise l'AdD du mélange acide-base au niveau du stockage.

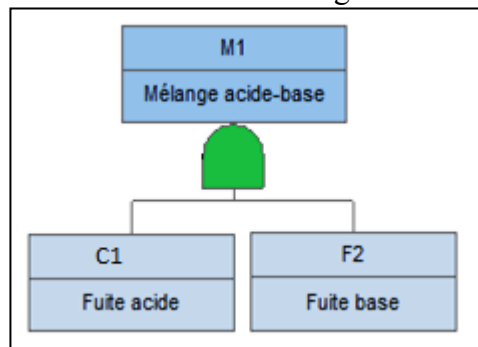


Figure 29 : Arbre de défaillance du mélange acide base au niveau du stockage

Le calcul de la probabilité d'occurrence de contact acide-base au niveau du stockage se fait comme suit :

➤ $M1 = C1 \times F2$

➤ $M1 = 1,04 \times 10^{-4}$

4.2. Au niveau de la salle des opérations (M2)

Le contact acide-base aura lieu seulement en cas de fuite des de l'acide et de la base simultanément. La Figure 30 schématise l'AdD du mélange acide-base au niveau de la salle des opérations.

Le calcul de la probabilité d'occurrence de contact acide-base au niveau de la salle des opérations se fait comme suit :

➤ $M2 = C2 \times B1$

➤ $M2 = 8,84 \times 10^{-5}$

En somme, la probabilité du mélange acide-base dans les deux salles (stockage et opérations), est la suivante :

➤ $M = M1 + M2$

➤ $M = 1,92 \times 10^{-4}$

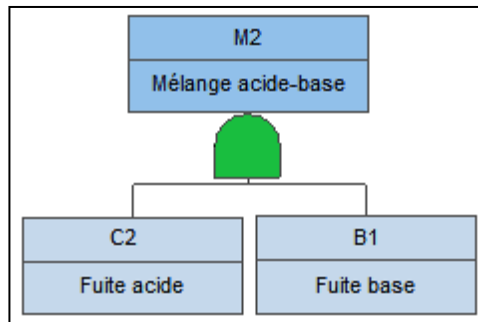


Figure 30 : Arbre de défaillance du mélange acide base au niveau de la salle des opérations

5. ER4 : Echappement des gaz acides de la tour de lavage

La Figure 31 donne l'AdD de la tour de lavage, suivie du Tableau 15 regroupant la probabilité d'occurrence de défaillance des équipements menant à l'échappement des gaz acides de la tour de lavage.

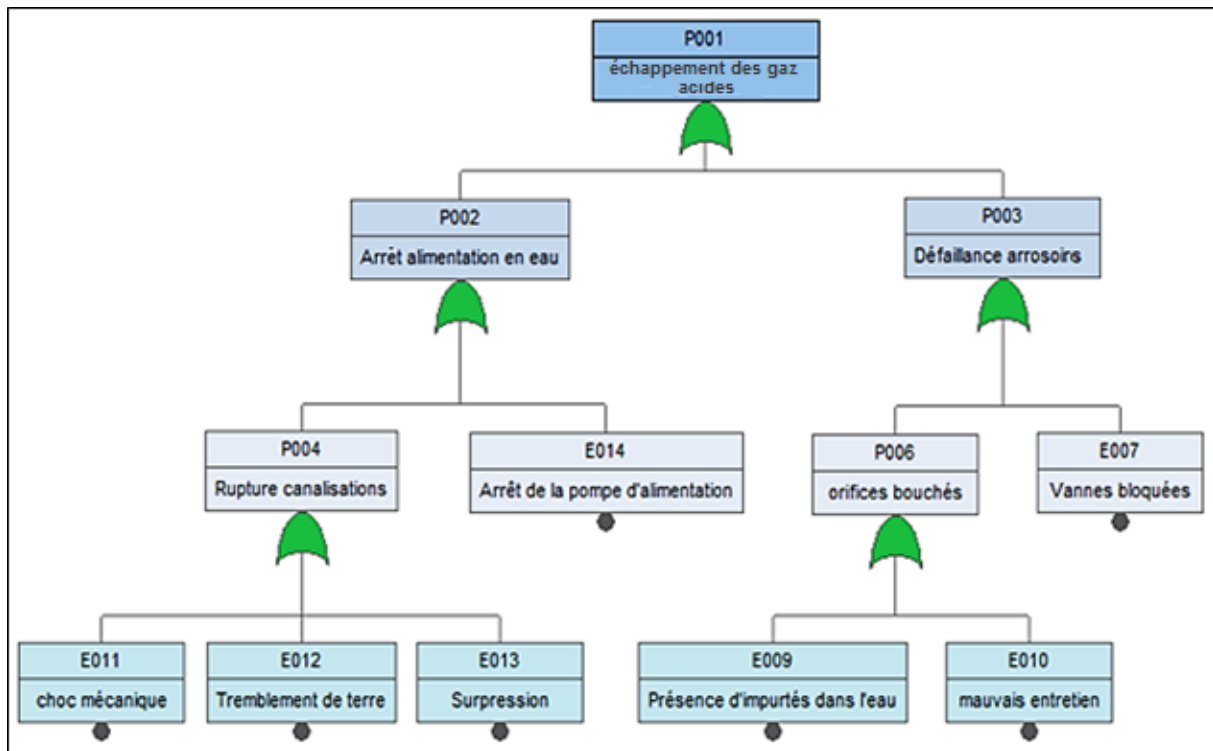


Figure 31 : Arbre de l'échappement des gaz acides de la tour de lavage

Tableau 15 : Probabilité d'occurrence de défaillance des équipements induisant la défaillance de la tour de lavage

Equipements/ Évènements	Codes	Probabilité
Vanne bloquée	E007	10^{-5}
Arrêt de la pompe d'alimentation	E014	$2,3 \times 10^{-4}$
Choc mécanique	E011	20×10^{-5}
Tremblement de terre	E012	$1,6 \times 10^{-5}$
Surpression	E013	$4,5 \times 10^{-5}$
Obturation des arrosoirs	P006	$3,57 \times 10^{-5}$

A partir du Tableau 15, on calcul la probabilité d'occurrence de l'ER 4 (P001) :

- $P001 = P002 + P003$
- $P003 = P006 + E007$
- $P001 = E007 + P006 + E011 + E012 + E013 + E014$
- $P001 = 5,36 \times 10^{-4}$

6. Interprétation des résultats de l'AdD

Le Tableau 16 regroupe tous les résultats de l'AdD obtenus précédemment, de l'évènement ayant la plus grande probabilité d'occurrence à celui ayant la plus petite probabilité d'occurrence :

Tableau 16 : Résultats de l'AdD

Classification	Evènement Redouté	Probabilité
1	Fuite de l'acide au niveau du stockage	$1,76 \times 10^{-2}$
2	Fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations	$1,33 \times 10^{-2}$
3	Fuite de la base au niveau de la salle des opérations	$6,65 \times 10^{-3}$
4	Fuite de la base au niveau de stockage	$5,88 \times 10^{-3}$
5	Défaillance dans la tour de lavage	$5,36 \times 10^{-4}$
6	Mélange acide-base	$1,04 \times 10^{-4}$

Les résultats obtenus permettent de déterminer l'importance des évènements redoutés en termes de fréquence d'occurrence. Les événements les plus probables sont « les fuites d'un acide au niveau du stockage » et « les fuites d'un acide au niveau de la salle des opérations ».

Pour la suite de l'étude, nous nous intéresserons aux cas de fuites d'acides qui peuvent avoir lieu dans la salle des opérations ou dans le stockage puisqu'ils se trouvent être les évènements les plus probables.

V. Application de la méthode AdE

Les résultats de l'arbre de défaillances ont mis en évidence deux évènements non souhaités :

- Fuite de l'acide au niveau du stockage
- Fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations

Une fois que les probabilités de ces évènements sont connues, il serait judicieux de les réévaluer en tenant compte des barrières sécuritaires déjà existantes. C'est la raison pour laquelle nous allons utiliser la méthode de l'arbre des évènements.

Les probabilités de défaillance des équipements de sécurité ont été déterminées à partir de la base de données OREDA.

1. Fuite de l'acide au niveau du stockage

La Figure 32 donne l'AdE de la fuite de l'acide au niveau du stockage.

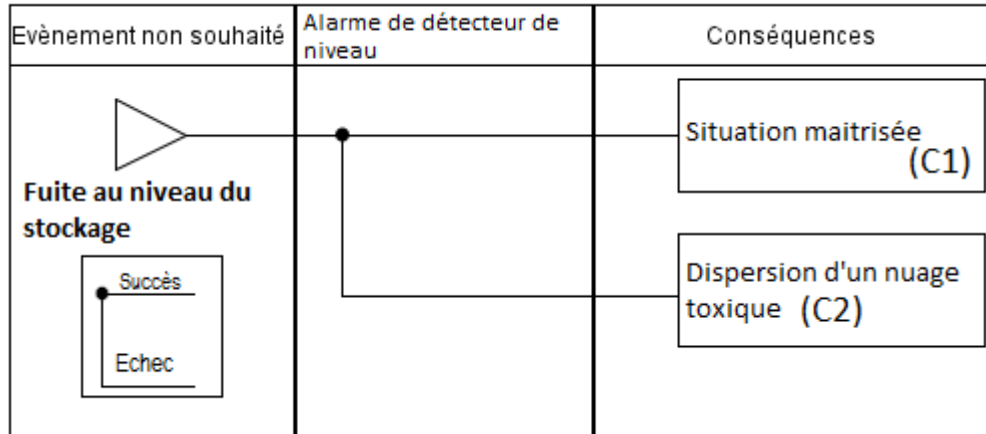


Figure 32 : Arbre des évènements de la fuite de l'acide au niveau du stockage

La barrière de sécurité étant l'alarme, le Tableau 17 donne sa probabilité de défaillance :

Tableau 17 : Probabilité de défaillance de l'alarme au niveau du stockage

Equipement	Codes	Probabilité de défaillance
Alarme	B01	$1,45 \times 10^{-1}$

Cette donnée permet de calculer la probabilité de dispersion d'un nuage toxique suite à la fuite d'un acide au niveau du stockage :

- $P(C2) = P_{\text{Fuite-stockage}} \times B01$
- $P(C2) = 2.55 \times 10^{-3}$

2. Fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations

Comme pour la salle de stockage, la Figure 33 donne l'AdE de la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations.

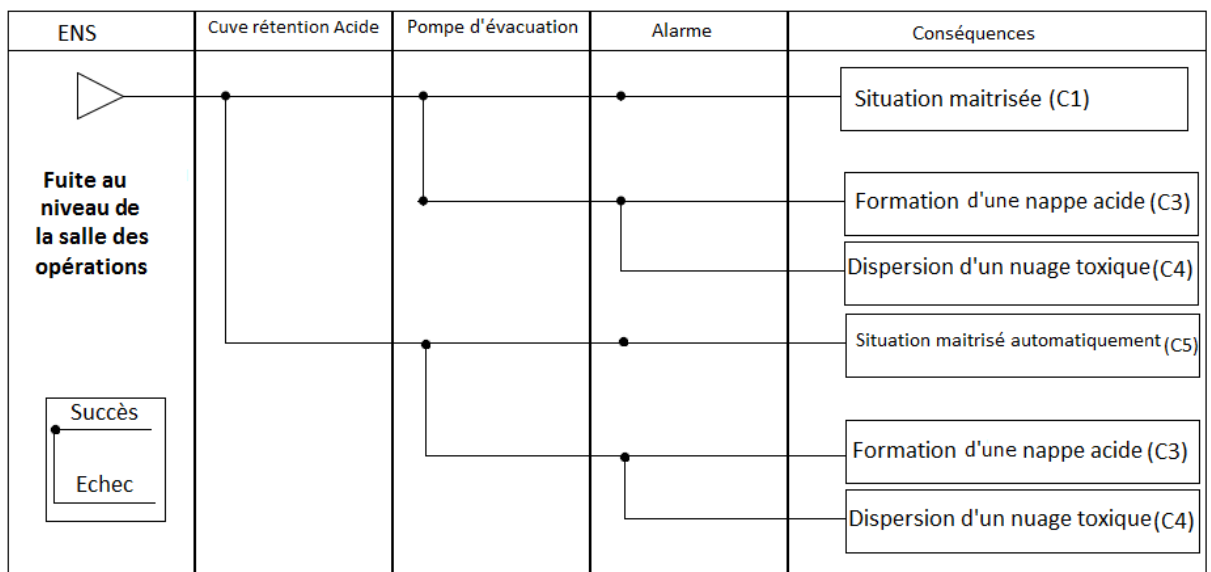


Figure 33 : Arbre des évènements de la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations

Tableau 18 permet de regrouper la probabilité de défaillance des équipements menant à la fuite d'acide au niveau de la salle des opérations :

Tableau 18 : Probabilité de défaillance des équipements « barrières » au niveau de la salle des opérations

Equipement	Codes	Probabilité de défaillance
Cuve de rétention	B02	6×10^{-3}
Défaillance pompe d'évacuation	B03	$4,01 \times 10^{-5}$
Alarme	B01	$1,45 \times 10^{-1}$

Ces données permettent de calculer la probabilité d'occurrence des 3 situations à risques présentées dans la Figure 33.

La probabilité d'occurrence de formation d'une nappe acide suite à la fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations se calcule comme suit :

- $P(C3) = P_{\text{Fuite-salle des opérations}} \times (1-B02) \times B03 \times (1-B01) + P_{\text{Fuite-salle des opérations}} \times B02 \times B03 \times (1-B01)$
- **$P(C3) = 4,53 \times 10^{-7}$.**

Quant à la dispersion d'un nuage toxique suite à la fuite de l'acide au niveau de la salle des opérations, sa probabilité d'occurrence se calcule comme suit :

- $P(C4) = P_{\text{Fuite-salle des opérations}} \times (1-B02) \times B03 \times B01 + P_{\text{Fuite-salle des opérations}} \times B02 \times B03 \times B01$
- **$P(C4) = 7,69 \times 10^{-8}$.**

3. Interprétation des résultats

Suite à l'application de l'ADE les résultats ont montré que le phénomène dangereux le plus probable est la dispersion d'un nuage toxique, qui est dû à la fuite d'acide dans le local de stockage.

Conclusion

Les différentes méthodes utilisées dans notre analyse de risque nous ont permis de voir le risque sous différents angles. Les résultats de chaque méthode ont été exploités en faveur de celles qui la suivent de façon à ce que les risques soient hiérarchisés selon un ou plusieurs paramètre(s) de leur criticité (probabilité, gravité, détection) et à chaque étape, les plus critiques deviennent sujet de l'étape qui suit.

A la fin de cette analyse, l'évènement qualifié du plus redouté est la fuite d'un acide. Ceci résulte du fait qu'il fasse partie des évènements les plus probables ayant des conséquences néfastes. En effet, la conséquence de cette fuite est la dispersion d'un nuage acide toxique. Ce dernier faisant partie des accidents majeurs fera l'objet de notre étude.

Chapitre 5 :
Décapage chimique –
cible de danger

Introduction

Durant notre étude, nous avons considéré le décapage chimique comme étant une source de danger. Le risque majeur trouvé est la dispersion de gaz toxiques. En effet, les produits sont ininflammables et inexplorifs mais sont très toxiques et les acides sont très fumants.

Les risques professionnels sont en nombre très important. Tous les produits sont toxiques, même leurs dérivés présentent un danger pour l'homme.

Solution d'acide fort en grande proportion, solution de base forte en très grande concentration, leur contact avec l'homme ne devrait pas avoir lieu. Un déversement de ces solutions pourrait provoquer leur contact avec les travailleurs. Les acides étant très fumants, ce déversement conduirait à leur évaporation et donc à leur inhalation par les personnes se trouvant aux alentours. Même dans le cas où ils ne seront pas inhalés, leur simple propagation dans l'atmosphère s'avère très dangereuse et peut donner lieu à une pollution. De plus, le site est entouré de terres agricoles qui ne devraient pas être contaminées.

Ajouté à cela, dans le cas de déversement, l'intervention serait plus compliquée car il faudrait que le chemin pris par les intervenants ne coïncide pas avec le chemin du déversement.

Une explosion au sein du site pourrait avoir un impact sur la station de décapage de telle sorte que l'onde de choc endommage les contenants des produits. Que cela soit dans la salle de décapage ou au niveau du stockage, un déversement pourrait avoir lieu.

Il serait donc nécessaire d'étudier le cas où il y aurait explosion dans le site pour savoir si elle pourrait avoir un impact sur l'atelier de décapage.

Le Tableau 19 prouve la nécessité de faire une étude sur les menaces extérieures susceptibles de créer une situation dangereuse au sein du décapage chimique. Ceci se traduit par une considération du décapage comme étant une cible pouvant être attaquée par un accident ayant lieu dans le site.

Tableau 19 : Récapitulatif des problèmes générés par une explosion au sein de GE

Problème	Eventuelle cause
Risque majeur : dispersion de gaz toxiques	Explosion
Risques professionnels très élevés et aggravés en cas de déversement	Explosion
Intervention ralentie en cas de déversement	Explosion

Une des méthodes qui permet l'évaluation des effets d'une explosion sur les structures est de calculer la surpression produite par cette explosion à une distance donnée.

Le Tableau 20 attribue à chaque valeur de surpression les effets qu'elle peut engendrer sur les structures.

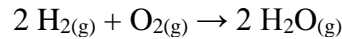
Tableau 20 : Effets de la surpression

Surpression	Effets sur les structures
20 mbar	Destruction des vitres (10 % des vitres)
50 mbar	Dégâts légers (75% de vitres + cadres)
140 mbar	Dégâts graves (effondrement partiel des murs)
200 mbar	Effets dominos (destruction totale des murs)
300 mbar	Dégâts très graves (rupture des structures métalliques)

I. Explosion du four

Le four sous vide se trouvant dans le site permet un traitement thermique des pièces des turbines à gaz afin de changer leurs propriétés physiques.

Ce four est alimenté par l'hydrogène et peut donc présenter un risque d'explosion et/ou d'incendie, d'autant plus la quantité de l'hydrogène est de 3kg, ce qui très important sachant que cette molécule a une très faible masse, la plus petite connue. C'est un combustible à pouvoir énergétique élevé, non polluant, non toxique et sa combustion ne produit que de l'eau selon la réaction suivante :



Il y a possibilité que sa combustion produise un peu d'oxyde d'azote si elle a lieu avec de l'air à haute température.

1. Dangerosité du gaz

Sur le plan sécuritaire, le dihydrogène est un gaz classé « extrêmement inflammable ». Son domaine d'inflammabilité est très large (de 4 à 75 % du volume dans l'air), provoquant une déflagration à partir d'un apport d'énergie d'activation très faible même une étincelle d'un apport énergétique de 0,02 mJ suffit.

L'hydrogène mélangé à de l'oxygène dans les proportions stœchiométriques est un explosif puissant.

2. Explosion de l'hydrogène

Une étude a été faite sur l'explosion pouvant être engendrée par le four, une partie de cette étude a été consacrée à la modélisation de ses effets sachant que la probabilité de l'occurrence de cet événement est de 0.1386. (21)

Le graphe ci-dessous est obtenu par le logiciel PHAST et représente la variation de la surpression en fonction de la distance.

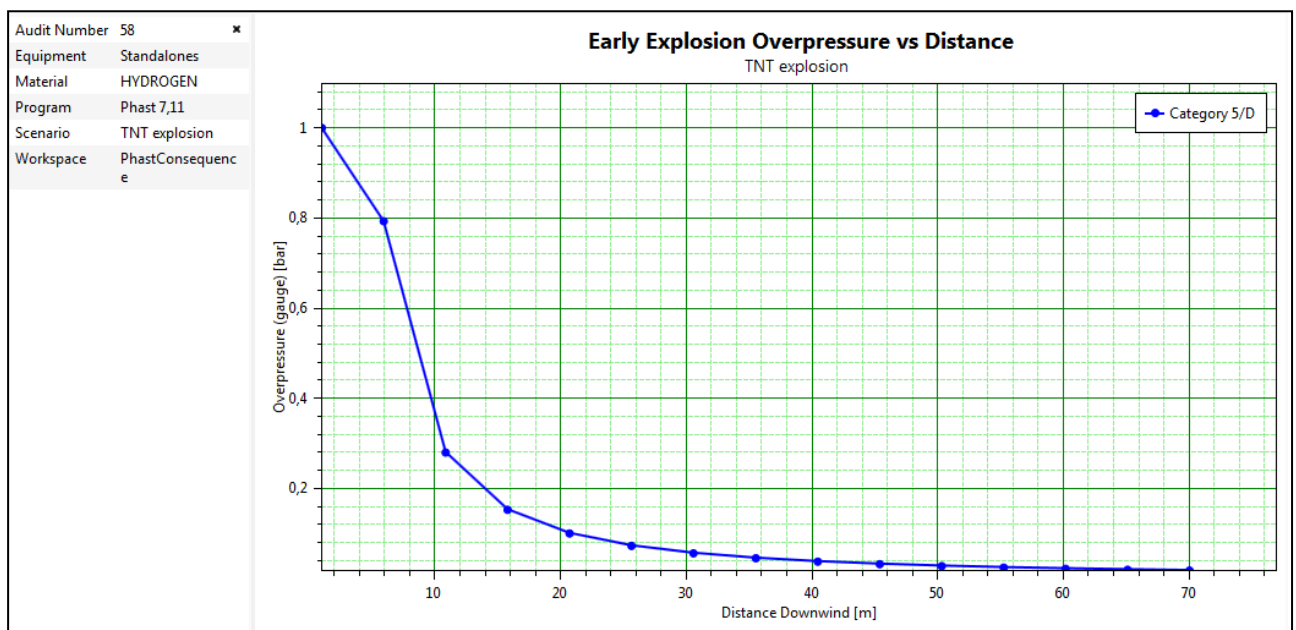


Figure 34 : Variation de la surpression en fonction de la distance (21)

La distance entre le four et la station de décapage est d'environ 50 m, la valeur de la surpression en ce point est de 0.03 bar.

L'image ci-dessous donne les périmètres correspondant à des seuils de surpression critiques. La station de décapage chimique est représentée en jaune sur l'image et la salle de stockage est représentée en orange. Nous constatons que la salle de stockage appartient à la zone de surpression critique.

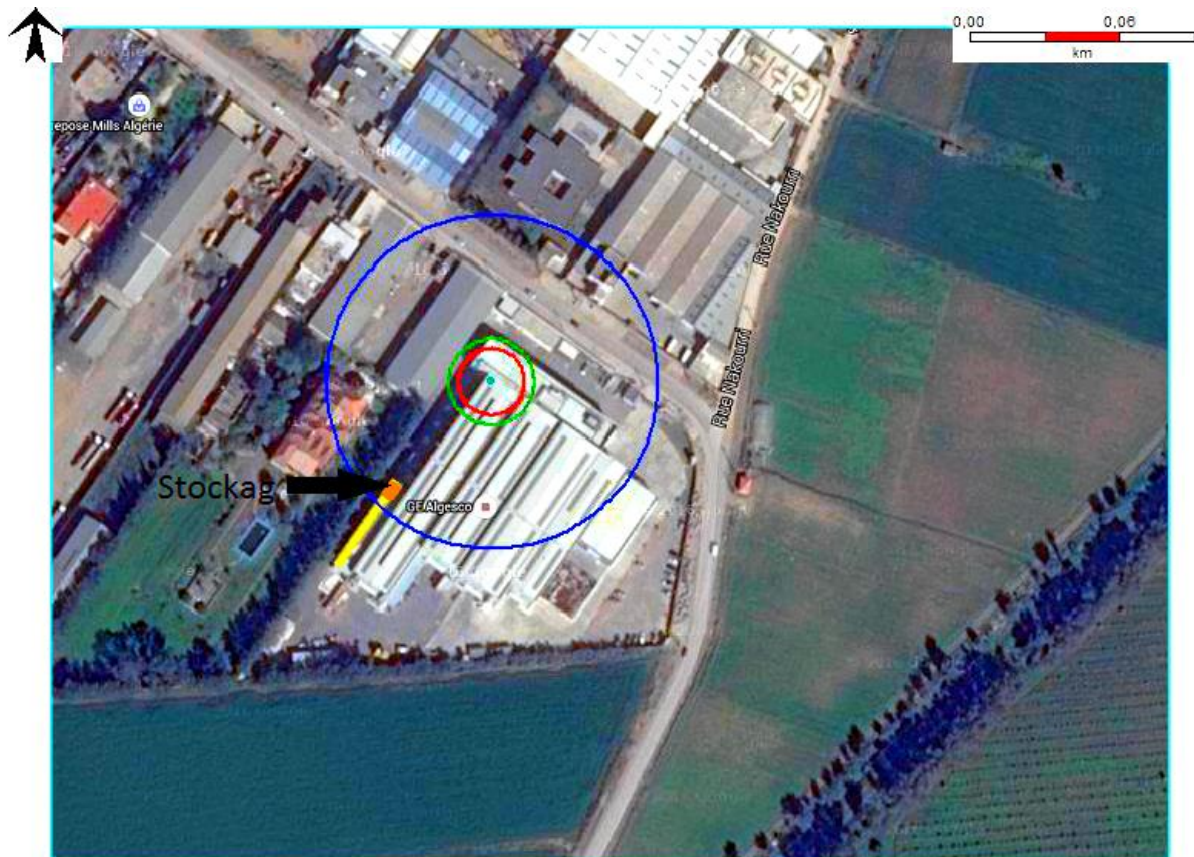


Figure 35 : Zone de surpression critique (21)

3. Effet de l'explosion du four sous vide sur la station de décapage chimique

L'atelier de décapage chimique se trouve à une distance d'environ 65 m du four et n'est donc pas totalement touché par l'explosion. Cependant, la salle de stockage est à 50 m du four, la valeur de la surpression étant de 30 mbar, elle rentre dans la zone critique. Cette valeur reste tout de même faible et il n'y aura par conséquent pas de dégâts pouvant provoquer une fuite.

II. Explosion des réservoirs de stockage

La zone de stockage comporte des silos de liquides cryogéniques. Ce sont des gaz liquéfiés et conservés à l'état liquide à basse température. Ils sont extrêmement froids et leurs points d'ébullition sont inférieurs à -150 °C , de petites quantités de liquide peuvent occuper de très grands volumes en passant à l'état gazeux.

1. Composition des réservoirs de stockage

Les informations liées à la composition des réservoirs sont exposées dans le tableau suivant :

Tableau 21 : Composition des réservoirs

Type de réservoir	Matière stockée	État physique	Volume (m ³)	Pression effective (bar)	Pression max (Bar)
Réservoir cryogénique cylindriques	Argon	Liquide	10	120	300
	Azote				
	Oxygène				
Silos en acier cylindriques	Argon	Gaz	15	16	25
	Azote				

Les gaz liquéfiés présents dans les réservoirs cryogéniques passent par un échangeur de chaleur afin d'être transformés en gaz. Ils sont par la suite transférés vers les silos en acier (deux pour l'argon et deux pour l'azote) qui permettront d'alimenter directement les zones de traitement. Le débit envoyé est contrôlé par le biais de vannes de réglage pneumatiques. Dans le cas de l'oxygène liquéfié, une fois qu'il passe par l'échangeur de chaleur, il est transmis directement vers les zones de traitement (four sous vide, revêtements thermiques).

2. Risque de BLEVE

Le BLEVE¹ est un type d'explosion qui se produit à la rupture d'un équipement contenant un liquide dont la tension de vapeur est très supérieure à la pression atmosphérique. Suite à la décompression rapide, une ébullition extrêmement violente et une vaporisation quasi instantanée d'une partie du liquide entraîne des ondes de pression semblables à une explosion.

Cela concerne donc l'ensemble des liquides à l'ébullition sous pression qui sont les gaz liquéfiés combustibles et les gaz liquéfiés non combustibles (CO₂, N₂, O₂, Hélium...).

3. Fréquence d'occurrence d'une surpression

Une précédente étude au sein d'Algesco s'est portée sur l'analyse des risques au niveau des réservoirs de stockage. Cette étude a permis de déceler une éventuelle surpression due à une expansion trop rapide des gaz. Cette expansion est la conséquence d'un débit non contrôlé lors de l'alimentation. La surpression instantanée peut donner lieu à une explosion des silos contenant l'un des composants précédemment cités.

Tableau 22 : Résultats de l'étude (22)

ENS	Localisation	Probabilité d'occurrence (fois/ans)	Conséquences	Probabilité
Perte de confinement	Silos de stockage des gaz	0,34	Inflammabilité des matériaux à proximité	3,4 x 10 ⁻⁵
Surpression	Silos de stockage des gaz	0,76	Éclatement des silos	7,6 x 10 ⁻³
Surchauffe	Réservoir	0,002	Éclatement des silos	2 x 10 ⁻⁶

¹ Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion

4. Modélisation de l'explosion d'un silo d'azote

Données de base

Les résultats de l'étude qui a été faite précédemment indiquent que le risque de surpression est très important en termes de fréquence d'occurrence. Il est de ce fait indispensable de modéliser l'ampleur et l'étendue de l'explosion engendrée.

Une émanation d'une quantité d'azote liquéfié, supérieure à la limite imposée par l'opérateur, en plus des conditions de température supérieures à la normal, provoqueront l'évaporation instantanée de l'azote suivie d'une surpression et explosion du silo.

La pression maximale supportée par les silos est de **30 bar**. En se basant sur l'équation d'état de Van der Waals, nous pouvons calculer la pression générée par l'azote liquide si jamais il est subitement à une température de 25°C :

$$P = \frac{nRT}{V_{silo} - nb} - \frac{an^2}{V_{silo}^2}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V_{azote}}{M}$$

Tableau 23 : Propriétés physiques du diazote

V _{azote,liquéfié} (l)	ρ _{azote,liquéfié} (g/l)	M (g/mol)	a (J.m ³ .mol ⁻²)	b (m ³ .mol ⁻¹)	R (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
550	810	28	1,408.10 ⁻¹	3,913.10 ⁻⁵	8,314

En appliquant les données du Tableau 23 sur les équations précédentes, nous obtenons une pression d'azote dans le silo de **35 bar**. Nous pouvons constater que si l'azote liquéfié se transforme subitement en gaz sous l'effet d'une température de 25°C, il génère une pression supérieure à la pression maximale supportée par le silo. Cela implique l'éclatement de ce dernier !

Le logiciel PHAST nous fournit la surpression en fonction de la distance ainsi que les périmètres des effets.

Tableau 24 : Données d'entrée du logiciel PHAST pour le calcul de la surpression en fonction de la distance

Données générales	
Program	BLEVE
Composant	Diazote
Quantité	444 Kg
Condition climatologique	
Données climatiques	Weather F/D
Donnée sur la carte de localisation	
Distance maximale	40 m
Distance minimale	0 m
Le pas	5m

5. Résultats de la modélisation

Le logiciel PHAST fournit comme données de sortie la variation de la surpression en fonction de la distance, et illustre les périmètres des effets du BLEVE.

5.1. Surpression en fonction de la distance

Le graphe sur la Figure 36 donne la variation de la surpression en fonction de la distance. Naturellement, plus la distance est grande, moins la surpression est importante jusqu'à qu'elle n'ait plus d'effet à partir d'une certaine distance.

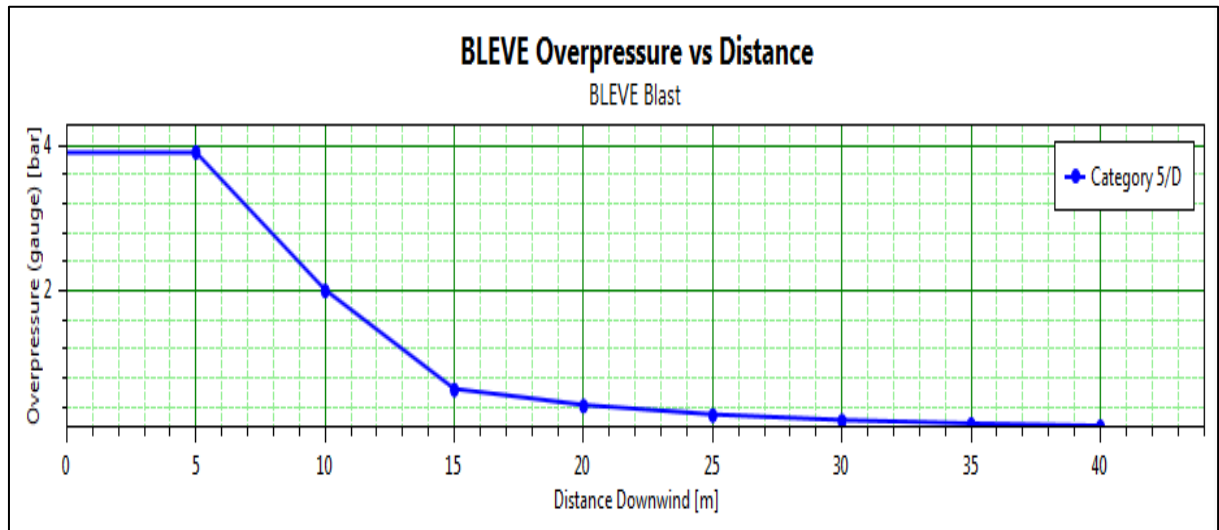


Figure 36 : Variation de la surpression due à l'explosion du silo d'hydrogène en fonction de la distance

5.2. Périmètres des effets

Les périmètres correspondant à des seuils de surpression critiques sont représentés ci-dessous dans la carte de localisation géographique. L'épicentre de l'explosion dans ce cas, n'est autre que le premier silo de stockage situé à 30 mètre du centre de la station de décapage chimique.



Figure 37 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion du silo d'hydrogène

5.3. Analyse des résultats

La courbe de la surpression décroît rapidement par rapport à la distance. Néanmoins, elle reste significative sur une distance allant jusqu'à 30 m et peut provoquer des dégâts considérables pour les structures entourant la zone de stockage.

5.4. Interprétation des résultats

Le décapage chimique se trouve à une distance de 27 mètres à compter du silo le plus éloigné, tandis que le local de stockage des acides et de la base se trouve à seulement 21 mètres de ce dernier.

En projetant les résultats du graphe sur une distance de 21 mètres, nous trouvons une surpression qui équivaut à 400 mbar. D'après le Tableau 20 à la page 74, une telle pression provoque des dégâts importants sur tout le local allant jusqu'à sa destruction totale.

Nous concluons donc qu'en cas d'explosion du silo le plus éloigné, la zone de stockage des acides et bases sera fortement atteinte. La destruction de celle-ci causera inévitablement des dommages sur les bacs de stockage (perforation, rupture, renversement) conduisant au déversement des produits qui s'y trouvent.

III. Explosion des bouteilles de propane/ acétylène

Des bouteilles de propane et d'acétylène sont utilisées comme combustibles pour les chalumeaux de soudage. Ces bouteilles sont entreposées dans une zone de stockage se situant à 60 m de la station de décapage chimique.

1. Propriétés des produits confinés

Le Tableau 25 regroupe les propriétés du propane et de l'acétylène. Ces produits se trouvent confinés dans des bouteilles.

Tableau 25 : Propriétés des produits confinés

Combustible	Propane	Acétylène
Signalisation	Inflammable Gaz comprimé	Inflammable Instable Réactif Gaz comprimé
Nombre	6	12
Quantité par bouteille	35 Kg	25 Kg
Pression effective	30 Bar	30 Bar
Pression max	120 Bar	120 Bar
Capacité	85 L	120 L

Nous étudierons, dans ce cas, les effets que causerait une explosion de ces bouteilles et son impact sur la station de décapage et les bacs de stockage.

2. Modélisation de l'explosion des bouteilles de propane/Acétylène

Le Tableau 26 permet de lire les informations générales sur les bouteilles de propane et d'acétylène. Ces informations représentent au même temps les données d'entrée nécessaires à la modélisation de l'explosion de ces bouteilles.

Tableau 26 : Données d'entrée de la modélisation de l'explosion des bouteilles de propane et d'acétylène

Program	TNT
Composant	Propane/Acétylène
Quantité	210 Kg
Condition climatologique	
Données climatiques	Weather F/D
Donnée sur la carte de localisation	
Distance maximale	70 m
Distance minimale	0 m
Le pas	m

2.1. Cas du propane :

Comme pour la modélisation de l'explosion du silo d'hydrogène, le logiciel PHAST nous a permis de représenter graphiquement sur la Figure 38, la variation de la surpression due à l'explosion de la bouteille de propane en fonction de de la distance.

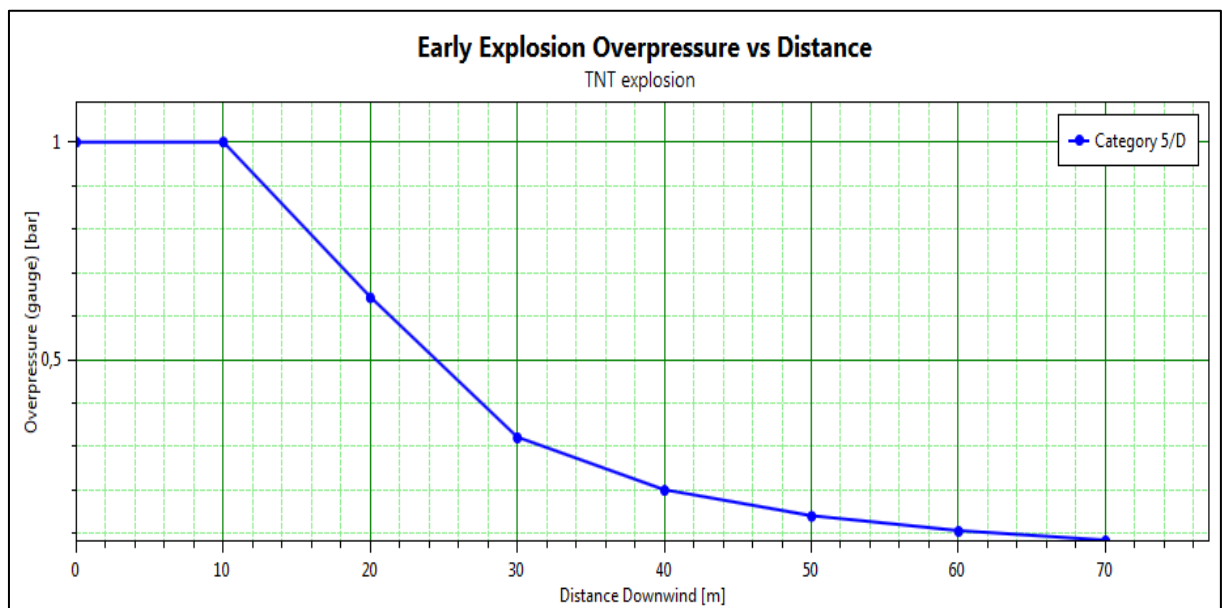


Figure 38 : Variation de la surpression due à l'explosion de la bouteille de propane en fonction de la distance

La station de décapage étant à une distance de 28 m du local de stockage du propane, la surpression en ce point atteint 0,35 bar. D'après les seuils retenus dans le cadre des études de danger, cette limite de surpression provoque la destruction totale des structures, les contenants des solutions acides ou de la base ne résisteront pas. L'onde de choc aura des conséquences dévastatrices sur toute la station de décapage et entraînera un déversement des solutions soit par rupture des bacs ou par leur renversement.

La Figure 39 permet de constater les seuils critiques de surpression due à l'explosion de la bouteille de propane. On y voit clairement que toute la station incluant le stockage des acides et des bases se trouve dans la zone la plus critique.



Figure 39 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion de la bouteille de propane

2.2. Cas de l'acétylène

La variation de surpression due à l'explosion de la bouteille d'acétylène est représentée en fonction de la distance sur la Figure 40, ceci à l'aide du logiciel PHAST.

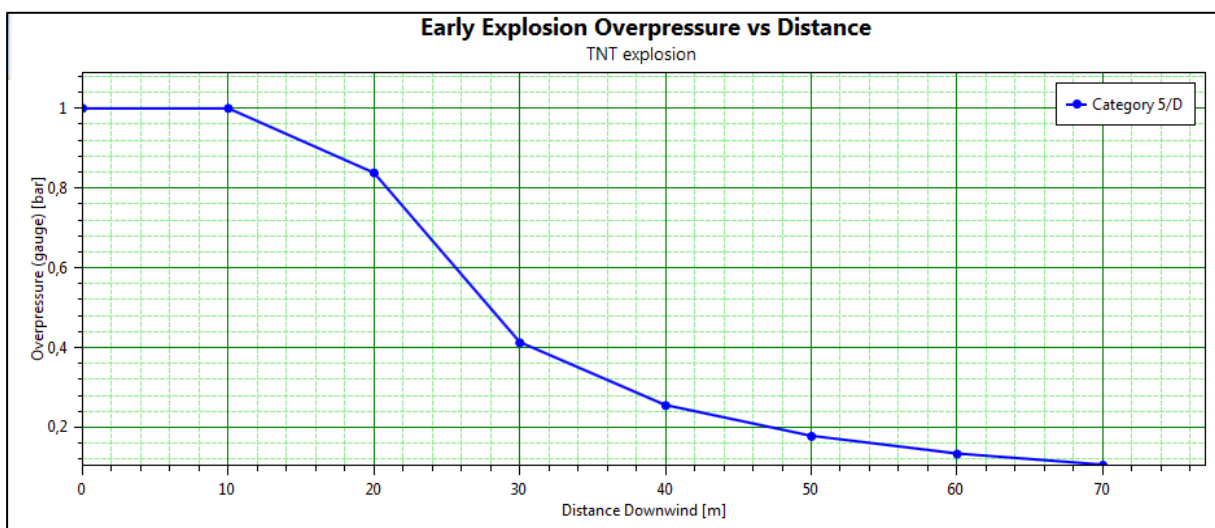


Figure 40 : Variation de la surpression due à l'explosion de la bouteille d'acétylène en fonction de la distance

La station de décapage étant à une distance entre 20 m et 40 m la surpression varie entre 0,84 bar et 0,25 bar causant des dégâts très graves même catastrophiques. La tour de lavage serait détruite, un déversement aura lieu au niveau de l'atelier de décapage et du stockage.

Sur la Figure 41, on voit clairement que toute la station incluant le stockage des acides et des bases se trouve dans la zone la plus critique.



Figure 41 : Périmètres de seuils critiques de surpression due à l'explosion de la bouteille d'acétylène

Conclusion

L'emplacement de la station de décapage chimique fait d'elle une cible très menacée. Mis à part le cas de l'explosion du four où seulement le stockage appartient à une zone critique, toutes les explosions sont considérées comme destructrices sur la totalité de la station.

La station de décapage se trouve ainsi à l'intersection des zones critiques qui résultent des accidents pouvant avoir lieu sur le site. De plus, le risque chimique lié aux quantités et à la toxicité des produits acides et basiques est présent en permanence sur le site. On peut clairement conclure que la station de décapage chimique présente un potentiel de danger extrêmement important, pouvant entraîner des effets dominos en cas de survenue d'un des accidents cités plus haut ou d'un événement externe (un séisme par exemple). En effet la perte de confinement des substances stockées aggraverait lourdement les conséquences et causerait un enchaînement d'événements indésirables, donnant naissance à de nombreux risques majeurs, telles que la formation d'une nappe acide, la dispersion d'un nuage toxique, ou une réaction exothermique à grande échelle.

Nous étudierons dans ce qui suit le cas de la perte de confinement d'un volume important des produits de décapage menant à leur contact mais aussi à leur évaporation afin d'évaluer l'étendue des conséquences et leurs gravités.

Chapitre 6 :

Thermodynamique

des réactions

Introduction

Les réactions de neutralisation sont exothermiques, mais l'ampleur de chaleur émise demeure inconnue.

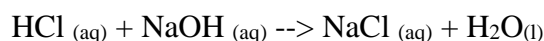
Puisqu'il s'agit principalement d'une éventuelle réaction chimique et de l'énergie qu'elle pourra générer, un volet a été consacré aux échanges thermiques des réactions chimiques pour bien situer sa dangerosité.

I. Les réactions chimiques pouvant se produire dans la salle stockage

Le stockage compte cinq bacs de produits différents ; acide chlorhydrique, acide phosphorique, acide fluorosilicique, la soude caustique et les déchets qui viennent de la neutralisation des vapeurs acides. De ce fait, on constate qu'il y a possibilité de réaction entre les produits de chaque bac. Il est donc nécessaire de faire l'étude des réactions envisageables en prenant en considération tous les mélanges qui peuvent exister.

1. Réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hydroxyde de sodium (R1)

C'est une réaction de neutralisation entre un acide fort et une base forte qui se déroule comme suit :



Le calcul de l'énergie produite par cette réaction de neutralisation nécessite de connaître l'enthalpie standard de formation² ΔH° de chaque produit et réactif. Elles sont données dans le tableau suivant :

Tableau 27 : Enthalpie standard de formation des produits et réactifs de la réaction entre HCl et NaOH

Composé	HCl	NaOH	NaCl	H ₂ O
ΔH° (kJ)	-167,15	-470,09	-470,09	-285,83

La loi de Hess mène à la formule suivante (23) :

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{réactifs}}$$

On obtient ainsi la chaleur molaire³ dégagée par cette réaction à 25°C :

$$\Delta H^\circ_{\text{R1}} = -54,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Le signe (-) signifie que cette réaction est exothermique ; la chaleur est donc dégagée par la réaction vers le milieu extérieur.

Pour calculer l'énergie produite par la réaction de l'acide chlorhydrique avec la soude caustique, les deux présents dans la salle de stockage, il suffit juste de multiplier la chaleur molaire trouvée par le nombre de mol de réactifs ayant réagi.

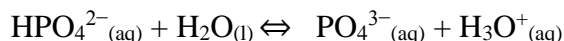
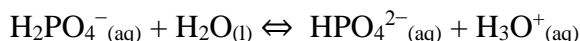
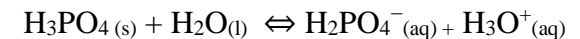
² Enthalpie standard de formation : c'est l'enthalpie de formation d'un composé dans les conditions standards de pression et de température (P = 1 atm, T = 25°C).

³ Chaleur molaire : chaleur dégagée/absorbée par une mole de réactifs dans une réaction chimique.

On peut aussi procéder de manière expérimentale pour obtenir l'enthalpie de cette réaction.

2. Réaction de l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de sodium (R2)

Dans le cas de l'acide phosphorique, notre approche va différer. En effet, il s'agit d'un triacide capable de céder trois protons en formant successivement trois bases conjuguées : L'ion dihydrogénophosphate H_2PO_4^- , l'ion hydrogénophosphate HPO_4^{2-} et l'ion phosphate PO_4^{3-} , avec les constantes d'équilibres suivantes à 25 °C :



Par conséquent, il nous faut la connaissance des proportions des différentes formes de l'acide phosphorique dans l'eau en fonction du pH. Ceci est montré sur la Figure 42 où θ représente la proportion d'une forme.

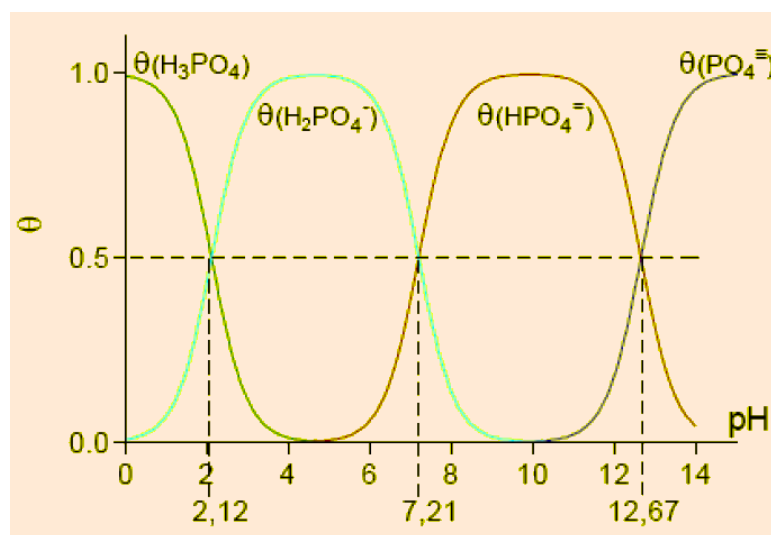
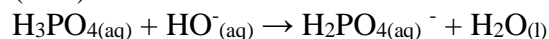


Figure 42 : Proportion des 3 formes de l'acide phosphorique dans l'eau en fonction du pH

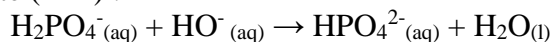
On peut conclure que selon le pH de la solution, l'acide phosphorique est présent en majorité sous l'une ou deux espèces avec les proportions données par la Figure 42.

Cependant, pour la réaction de neutralisation, c'est l'espèce (acide) la plus forte qui réagit avec la base la plus forte jusqu'à l'épuisement total de l'espèce. Ensuite, c'est la deuxième espèce la plus forte qui réagit avec la base et ainsi de suite. L'acide phosphorique réagit donc en premier sur la soude. Les ions sodium sont spectateurs, ils ne participent pas à la réaction (seulement à l'équilibre électronique). De ce fait, on peut les retirer de l'équation bilan. Enfin, on obtient les différentes réactions suivantes :

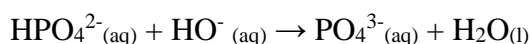
- Première acidité (R21) :



- Deuxième acidité (R22) :



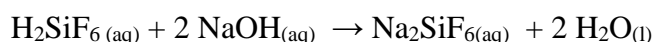
- Troisième acidité (R23) :



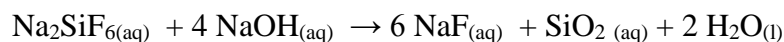
Le calcul de l'énergie dégagée lors de la neutralisation de l'acide phosphorique par la soude est complexe. Le fait que l'acide phosphorique soit un triacide dont la nature des espèces dépend du pH est à l'origine de cette complexité. En effet, le pH de la solution n'étant pas toujours stable, la nature des dérivés ainsi que leurs quantités sont donc inexacts. La meilleure façon d'obtenir cette énergie serait ainsi la méthode expérimentale.

3. Réaction de l'acide fluorosilicique avec l'hydroxyde de sodium (R3)

L'hydroxyde de sodium agit sur de l'acide fluorosilicique H_2SiF_6 aqueux pour donner ainsi du fluorosilicate de sodium Na_2SiF_6 . La réaction s'écrit :



La quantité de réactifs de cette réaction doit être maîtrisée car l'excès de base conduit à l'hydrolyse du fluorosilicate :



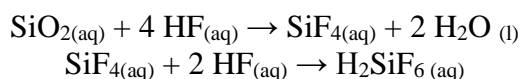
La base étant probablement en excès (très grande quantité de base comparée à celle de l'acide), il est de fait à noter que pour le calcul de cette énergie, il faut prendre en considération les deux réactions qui ont lieu. La chaleur étant grandeur extensive, on calcule pour chaque réaction l'énergie qu'elle dégage pour les additionner par la suite.

3.1. Méthode 1 : Calcul de l'énergie dégagée par R1 en utilisant la loi de Hess

La loi nous dicte que :

$$\Delta H^\circ_{\text{réaction}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{produits}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{réactifs}}$$

ΔH° étant l'enthalpie de formation d'un corps aux conditions standard, elle a été calculée pour la majorité des corps se trouvant sur terre. Cependant, il n'est pas possible de la trouver pour l'acide fluorosilicique (24). En effet, celui-ci existe toujours sous forme aqueuse. Il s'obtient d'ailleurs à partir de la synthèse de l'acide fluorhydrique HF ⁴ comme les indiquent les réactions ci-dessous :



Par manque de données, il n'est donc pas possible d'utiliser la loi de Hess. Ceci est valable aussi pour la loi de Kirchhoff.

3.2. Méthode 2 : En s'appuyant sur les énergies de liaison atomiques

C'est une autre façon d'avoir les enthalpies de formation et de calculer l'énergie produite par une réaction. Elle peut être utilisée pour avoir les enthalpies de formation d'un corps et pouvoir employer la loi de Hess (25).

Pour pouvoir l'utiliser, il faut schématiser la molécule H_2SiF_6 avec toutes les liaisons atomiques qu'elle comporte, comme montré sur la Figure 43.

⁴ L'acide fluorhydrique HF s'obtient par réaction de l'acide sulfurique H_2SO_4 sur la fluorine, un minéral constitué essentiellement de fluorure de calcium CaF_2 .

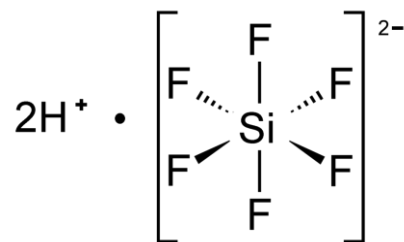


Figure 43 : Structure atomique de l'acide fluorosilicique (24)

Cette schématisation nous montre qu'il y a une difficulté pour utiliser cette méthode. En effet, la molécule H_2SiF_6 n'existe que dans un état aqueux sous forme des ions $[\text{H}]^+$ et $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Ces ions s'attirent du fait de leurs charges opposées sans créer de liaison chimique. L'absence de liaison empêche donc l'utilisation de cette méthode.

4. Choix de la méthode expérimentale

La chaleur dégagée lors des réactions des acides présents dans l'atelier de décapage par la base est une énergie qui dépend de la quantité de réactifs. Les méthodes théoriques de calcul de l'énergie de neutralisation de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique par l'hydroxyde de sodium pourraient être appliquées. Cependant, pour l'acide fluorosilicique, aucune méthode étudiée ne conduit aux résultats voulus. Or, les valeurs des énergies de neutralisation de chaque acide par la soude caustique pourraient être obtenues expérimentalement. De plus, les résultats se rapprochent plus de la valeur réelle de cette énergie, comparées aux valeurs obtenues théoriquement qui pourraient contenir des erreurs par négligence ou oubli de certaines conditions ou variables. Par conséquent, nous allons consacrer une partie de notre travail pour une étude expérimentale des réactions pouvant se produire dans la salle du stockage.

II. Calorimétrie

Pendant ces expériences, le calorimètre est supposé parfaitement adiabatique. Les énergies négatives (avec le signe -) expriment des réactions exothermiques ; c'est le milieu extérieur qui les reçoit.

1. Capacité calorifique d'un calorimètre

Les mesures calorimétriques sont basées sur des échanges thermiques entre sous-systèmes dans le calorimètre. Cependant, il faut prendre aussi en compte les échanges thermiques entre ce que contient le calorimètre et le calorimètre lui-même. On introduit alors ce qu'on appelle **la valeur en eau du calorimètre** que l'on note μ . On considère, qu'en ce qui concerne les échanges thermiques, le calorimètre et ses accessoires sont équivalents à une masse d'eau μ . Ainsi, lorsque la température du calorimètre passe de T_1 à T_2 , on devra prendre en compte le fait qu'il ait reçu une chaleur Q_{cal} , avec :

$$Q_{\text{cal}} = \mu (T_2 - T_1)$$

Pour déterminer μ , nous avons procédé comme suit :

- Nous avons introduit deux masses d'eau égales $m_1 = m_2 = 50\text{g}$ mais à des températures différentes : $T_1 = 17^\circ\text{C}$ et $T_2 = 50^\circ\text{C}$;

- Dès que la température dans le calorimètre s'est stabilisée, nous avons relevé sa valeur $T_{\text{eq}} = 39.5 \text{ }^\circ\text{C}$;
- A l'aide de la capacité thermique de l'eau liquide notée $C_{\text{H}_2\text{O}}$, soit $4180 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, nous avons pu calculer la valeur en eau de ce calorimètre comme suit :

A l'équilibre :

- $\sum Q_i = 0$
- $m_1 C_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_1) + \mu (T_{\text{F}} - T_1) + m_2 C_{\text{H}_2\text{O}} (T_{\text{eq}} - T_2) = 0$
- $\mu = [m_1 C_1 (T_{\text{eq}} - T_1) + m_2 C_2 (T_{\text{eq}} - T_2)] / (T_1 - T_{\text{eq}})$

A l'aide des valeurs numériques de ces différentes variables, nous avons pu obtenir la valeur en eau du calorimètre :

- $\mu = -111.6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

2. Calcul des enthalpies des différentes réactions de neutralisation par l'hydroxyde de sodium

Pour chaque expérience, nous avons introduit des volumes connus des solutions d'acide et de base. La normalité est connue pour chaque solution ; elle est de 3N.

On effectue deux expériences dans le cas de chaque acide et on calcule la moyenne de variation de la température.

2.1. Réaction avec l'acide chlorhydrique

Les quantités de réactifs et leur condition en température sont exposées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide chlorhydrique

Quantité de l'acide	Quantité de la base	T11	T12	T _{1eq}
6.10^{-3} mol	6.10^{-3} mol	24°C	24°C	26.8°C

L'expérience a retourné une moyenne de variation de température résultant de la réaction R1 de $\Delta T_{\text{HCl-NaOH}} = 2.8 \text{ }^\circ\text{C}$.

On note $\Delta H_{\text{HCl-NaOH}}$ l'enthalpie de la réaction de l'acide chlorhydrique avec l'hydroxyde de sodium.

A partir de $\Delta T_{\text{HCl-NaOH}}$, nous pouvons calculer l'enthalpie de la réaction R1 :

- $\Delta H_{\text{HCl-NaOH}} = m_{\text{HCl}} C_{\text{HCl}} (T_{1\text{eq}} - T_1) + \mu (T_{1\text{eq}} - T_1) + m_{\text{NaOH}} C_{\text{NaOH}} (T_{1\text{eq}} - T_2)$
- $\Delta H_{\text{HCl-NaOH}} = -312,48 \text{ J}$

Cependant, la valeur de l'enthalpie molaire de cette réaction est connue théoriquement, nous pouvons donc faire la comparaison avec la valeur de l'enthalpie molaire calculée à partir de l'expérience.

- $\Delta H^\circ_{\text{exp HCl-NaOH}} = \Delta H_{\text{HCl-NaOH}} / n_1$
- $\Delta H^\circ_{\text{exp HCl-NaOH}} = -52,08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Avec n_1 : le nombre de mol de réactifs mis en jeu lors de cette réaction.

- $\Delta H^\circ_{\text{théoriqu}^e \text{ HCl-NaOH}} = -54,84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

L'expérience a retourné une valeur avec un écart de 5% par rapport à la théorie. Ceci peut résulter du fait que l'expérience ne soit pas faite dans les conditions normales, contrairement aux résultats de la théorie. Cependant, l'écart est jugé acceptable et on peut donc considérer que les valeurs obtenues dans les expériences des autres réactions seront acceptables.

2.2. Réaction avec l'acide phosphorique

Les quantités de réactifs et leur température sont exposées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide phosphorique

Quantité de l'acide	Quantité de la base	T ₂₁	T ₂₂	T _{2eq}
3.10 ⁻³ mol	9.10 ⁻³ mol	24°C	24°C	26°C

La variation de température résultant de cette réaction est $\Delta T_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}} = 2^\circ\text{C}$

On note $\Delta H_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}}$ l'enthalpie de la réaction de l'acide phosphorique avec l'hydroxyde de sodium. Dans ce cas :

$$\triangleright \Delta H_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}} = - 223,2 \text{ J}$$

L'enthalpie molaire de cette réaction est donc :

$$\triangleright \Delta H_{\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}} = - 24,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

2.3. Réaction avec l'acide fluorosilicique

Les quantités de réactifs et leur température sont exposées sur le tableau suivant :

Tableau 30 : Conditions expérimentales de la réaction de neutralisation avec l'acide fluorosilicique

Quantité de l'acide	Quantité de la base	T ₃₁	T ₃₂	T _{3eq}
6.10 ⁻³ mol	3.10 ⁻³ mol	22°C	22°C	26°C

La variation de température résultant de cette réaction est $\Delta T_{\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-NaOH}} = 4^\circ\text{C}$

On note $\Delta H_{\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-NaOH}}$ l'enthalpie de la réaction de l'acide fluorosilicique avec l'hydroxyde de sodium.

$$\triangleright \Delta H_{\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-NaOH}} = - 446,4 \text{ J}$$

L'enthalpie molaire de cette réaction est donc

$$\triangleright \Delta H_{\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-NaOH}} = - 148,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Calcul des énergies émises par les réactions dans la salle de stockage

Maintenant que nous disposons des enthalpies molaires de chaque réaction, il nous suffit de calculer le nombre de mol des réactifs pour avoir l'énergie dégagée lors de chaque réaction de neutralisation.

Le Tableau 31 regroupe les données nécessaires au calcul du nombre de mol des solutions se trouvant dans la salle de stockage.

Tableau 31 : Nombre de moles des réactifs dans la salle de stockage

Solution	Acide fluorosilicique	Acide phosphorique	Acide chlorhydrique	Soude caustique
Volume (L)	3000	2060	3000	3000
Pureté en masse (%)	40	75	30	50
Masse volumique (g/L)	1270	1570	1150	1510
Masse molaire (g/mol)	144,10	97,99	36,46	40,00
Quantité (mol)	10576	24754	28387	56625

Le nombre de moles est obtenu à l'aide de la formule suivante :

$$n = \frac{\rho \cdot V \cdot P}{M}$$

Le Tableau 32 récapitule pour chaque acide l'enthalpie molaire de sa réaction avec la soude caustique ($\Delta H_{\text{réaction}}$), E est l'énergie dégagée lors d'une réaction avec la quantité totale des réactifs :

Tableau 32 : Energie libérée par les réactions acidobasiques

Acide	Chlorhydrique	Phosphorique	Fluorosilicique
$\Delta H_{\text{réaction}} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	-54,84	- 24,8	- 148,8
E [kJ]	$-3,1 \times 10^6$	$-1,4 \times 10^6$	$-8,4 \times 10^6$

L'énergie dégagée lors de la neutralisation de l'acide phosphorique par la soude caustique est négligeable par rapport à l'énergie dégagée lors la neutralisation des deux autres acides par la même base. Ceci s'explique par le fait que l'acide phosphorique soit un acide faible à l'opposé deux autres acides.

Ces résultats restent tout même inexacts. En effet, les conditions des réactions lors de l'accident ne sont pas identiques à celles de l'expérience ; la température pourrait être différente, le mélange ne se fait pas instantanément (le contact de l'acide avec la base se fait progressivement en cas de déversement), le milieu n'est pas fermé... etc.

4. Variation de la température induite par les réactions

Pour une quantité de chaleur dégagée par une réaction de neutralisation connue, il est possible de calculer les variations de température qu'elles peuvent engendrer. Il suffit juste de considérer un milieu fermé pour calculer la masse de l'air qu'il contient. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible de calculer la variation de température à l'extérieur.

On considère donc que les réactions se passent dans la salle de stockage ; plusieurs scénarios peuvent nous y conduire (erreur humaine : l'opérateur remplit les bacs d'acides par la base ou l'inverse, les fuites se passant après un accident ; leur passage vers l'extérieur devient bloqué par des objets ou par les murs détruits ...).

On suppose que la salle de stockage est un milieu fermé contenant un volume constant d'air V_{air} . On fait l'étude ainsi dans un milieu isochore :

$$\triangleright Q = m_{\text{air}} \cdot C_{v,\text{air}} \cdot \Delta T$$

Il en résulte une différence de température:

$$\triangleright \Delta T = \frac{Q}{m_{\text{air}} \cdot C_{v,\text{air}}}$$

Avec :

C_{v_air} : la capacité calorifique de l'air à volume constant et est égale à $0.718 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 25°C .

m_{air} : la masse de l'air se trouvant dans la salle de stockage et est calculée comme

suit :

$$\triangleright m_{air} = \rho_{air} \times V_{air}$$

Avec :

ρ_{air} : la masse volumique de l'air, à 25°C qui est de $1,184 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

V_{air} : le volume de l'air dans la salle de stockage, $V_{air} = 500 \text{ m}^3$.

Q : la chaleur reçue par l'air ou la chaleur dégagée par la réaction.

Une élévation de température de 100°C dans la salle de stockage pourrait donc résulter d'une chaleur absorbée de $42,5 \text{ kJ}$. En comparant cette valeur avec les valeurs trouvées expérimentalement, nous constatons que les chaleurs émises par les réactions de neutralisation sont très importantes.

Nous ne pouvons pas donner une élévation exacte de la température pour plusieurs raisons :

- Le milieu n'est pas fermé ;
- Le milieu n'est pas adiabatique ;
- Le milieu n'est pas constitué uniquement d'air, le contact se fait au niveau du sol ;
- De nombreuses pertes de chaleur pourraient avoir lieu.
- Lors de l'évaporation des substances, il y a une grande partie de l'énergie qui sera absorbée à cause de la chaleur latente.

Cependant, nous pouvons prévoir une forte émission de chaleur en cas d'accident menant au contact d'un acide avec la base dans la salle de stockage.

Effets sur la santé d'une exposition à la chaleur

Il suffit pour avoir des lésions apparentes sur la peau d'être exposé quelques secondes sur une surface à 60°C .

Les effets d'une exposition à la chaleur sur l'homme sont nombreux on en cite parmi eux :

- Rougeurs et douleurs, œdème, vésicules, fièvre, céphalées.
- Crampes de chaleur ou spasmes douloureux (jambes et abdomen), transpiration entraînant une déshydratation, syncope de chaleur (perte de connaissance soudaine et brève, survenant après une longue période d'immobilité ou lors de l'arrêt d'un travail physique dur et prolongé).
- Epuisement, (forte transpiration, froideur et pâleur de la peau, pouls faible, température normale).
- Coup de chaleur (température corporelle supérieure à $40,6^\circ\text{C}$, peau sèche et chaude, pouls rapide et fort, perte de conscience possible), décès possible par défaillance de la thermorégulation. (INRS, travail à chaleur) (26).

Conclusion

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu dans la salle de stockage de décapage chimique à Algesco. Ce sont des réactions de neutralisation (acidobasique) qui dégagent une chaleur d'une ampleur inconnue et sont donc exothermiques.

L'étude expérimentale de la thermodynamique de la réaction demeure la meilleure méthode menant au calcul de la chaleur dégagée par cette réaction.

La réaction de neutralisation de l'acide fluorosilicique est celle qui génère le plus d'énergie. Elle est suivie par celle de l'acide chlorhydrique et enfin par celle de l'acide phosphorique.

Les quantités de réactifs étant importantes, les énergies émises par ces réactions sont de grande ampleur et peuvent causer une redoutable variation de température.

Chapitre 7 :
Modélisation de la
dispersion des nuages
toxiques

Introduction

Les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide fluosilicique sont très fumants, elles émettent des vapeurs toxiques pour l'homme en cas d'inhalation, et corrosives pour les installations.

L'évaporation de ces solutions en cas de formation d'une nappe au niveau du sol, fera apparaître un « nuage toxique » contenant des substances nocives.

La dispersion de ce nuage va dépendre de plusieurs paramètres : les conditions de rejet (nature du nuage, mode d'émission...), les conditions météorologiques (champ de vent, de température...) et l'environnement (nature du sol, présence d'obstacles, topographie...).

Dans notre cas le déversement des acides pourrait avoir lieu soit à l'intérieur de la salle de stockage, soit à l'extérieur dans le cas d'une forte surpression (cas de l'explosion des silos de stockage par exemple).

I. Modélisation de la dispersion d'un nuage toxique

Plusieurs modèles numériques permettent de quantifier les propriétés d'un nuage toxique (tels que le modèle de panache Gaussien, modèle Intégral et modèles tridimensionnels...). De nombreux logiciels utilisent ces modèles pour représenter la dispersion dans l'air des particules toxiques, ils permettent non seulement de prendre en considération un maximum de données d'entrées, mais aussi d'éviter la complexité des calculs.

Nous utiliserons dans ce chapitre deux logiciels de dispersion atmosphérique qui sont PHAST et ALOHA afin de représenter l'étendue de la dispersion des solutions d'acide chlorhydrique, et acide fluorosilicique.

1. Les étapes de la modélisation

Elles sont énumérées ci-dessous (27) :

- 1) La caractérisation des conditions initiales : Débit à la source, état physique, température, fractions liquide/vapeur, vitesse...etc.
- 2) Evaluation de la « propagation » dans l'environnement : concentrations en fonction du temps et de l'espace – Météo, relief, rugosité...etc.
- 3) Estimation des « distances d'effets » : Seuils d'effets, doses...etc.

2. Type de gaz

La densité des vapeurs générées par les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide fluorosilicique est approximativement égale à la densité de l'air (1,26 pour l'acide chlorhydrique, 1,27 pour l'acide fluorosilicique celle de l'air étant de 1) à température ambiante, de ce fait ces vapeurs sont considérées comme des « gaz passifs » ou autrement appelées « gaz neutres », elles ne présentent pas de quantité de mouvement, n'apportent aucune perturbation mécanique à l'écoulement atmosphérique et vont se disperser du fait de la seule action de l'air. Le transport et la diffusion des vapeurs vont alors dépendre du vent.

3. Modèle de dispersion atmosphérique (modèle du panache Gaussien)

Il existe plusieurs modèles numériques de dispersion atmosphérique, Le modèle Gaussien est le plus adapté pour une dispersion passive vu que les polluants sont transportés par le vent et diffusés par la turbulence atmosphérique uniquement. Dans ce modèle, la dispersion suit une loi de de distribution Gaussienne :

$$C(x, y, z) = \left(\frac{Q}{2\pi u \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \right) \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \exp \left[-\frac{(H-z)^2}{2\sigma_z^2} \right]$$

Avec :

$C(x, y, z)$: concentration en polluant en un point de l'espace ;

Q : débit volumique émis par la source ;

u : vitesse horizontale en moyenne du vent ;

σ_y et σ_z : écarts-types de la distribution gaussienne horizontale et verticale ;

H : élévation totale du panache.

Comme le montre la Figure 44, ce modèle considère que plus on s'approche du centre du panache plus la concentration de la substance toxique est importante.

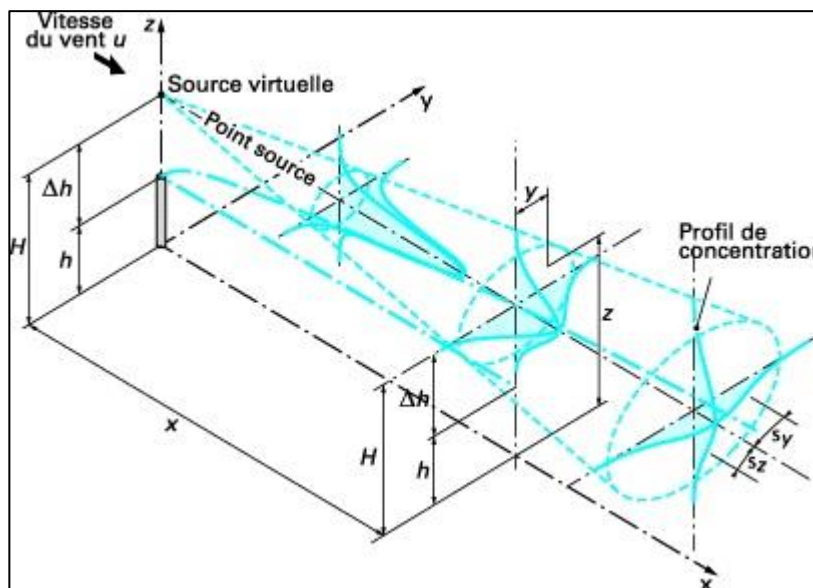


Figure 44 : Dispersion atmosphérique – modèle du panache Gaussien

Dans notre cas, la source d'émission est la nappe d'acide au niveau du sol où $H = 0$. L'équation précédente devient :

$$C(x, y, z) = \left(\frac{Q}{2\pi u \sigma_y \sigma_z} \right) \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \exp \left[-\frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right]$$

Les écarts-types de distribution σ représentent la diffusion turbulente suivant les directions y et z dans cette équation. Ces coefficients de la loi gaussienne dépendent :

- De la distance à la source et/ou de la durée de transfert ;
- Des caractéristiques de la structure de l'atmosphère ;
- De la rugosité du site. (28; 29)

4. Classes de stabilité atmosphérique

Les conditions météorologiques sont généralement définies par trois paramètres :

- La stabilité atmosphérique ;
- La vitesse du vent ;
- La température ambiante.

Le tableau suivant illustre les différentes classes de stabilité atmosphérique [classification de Pasquill]

Tableau 33 : Classification de Pasquill de la stabilité atmosphérique (30)

Vitesse du vent [m/s]	Jour			Nuit	
	Rayonnement solaire incident			Nébulosité	
	Fort	Modéré	Faible	Entre 4/8 et 7/8	< 3/8
<2	A	A-B	B	F	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

II. Toxicité aiguë

La toxicité aiguë est la toxicité induite par l'administration d'une dose unique et massive d'un produit toxique. Que ce soit par inhalation ou par ingestion, on peut estimer le danger que représente une dose d'un toxique en la comparant avec les seuils de toxicité aiguë.

1. Seuils toxicologiques

Afin d'apprécier le niveau de danger que représente une substance donnée, des seuils toxicologiques ont été établis par de nombreuses institutions spécialisées dans la prévention, l'écotoxicologie et l'environnement. Ces seuils définissent les limites au-delà desquelles certains effets toxiques sont susceptibles d'apparaître chez les organismes (ou organes) exposés à un ou plusieurs toxiques.

L'INERIS « L'Institut national de l'environnement industriel et des risques » en France a mis au point une « Méthodologie de détermination des seuils des effets létaux, des effets irréversibles, des effets réversibles et de perception » lors d'émission accidentelle d'une substance chimique dans l'atmosphère. Voici à quoi correspondent ces seuils :

- **Seuil des effets létaux significatifs : (SELS)** correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on pourrait observer 5% de mortalité au sein de la population exposée.
- **Seuil des premiers effets létaux : (SPEL)** correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle on pourrait observer 1% de mortalité au sein de la population exposée.
- **Seuil des effets irréversibles : (SEI)** correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle des effets irréversibles pourraient apparaître au sein de la population exposée.
- **Seuil des effets réversibles : (SER)** correspond à la concentration dans l'air, pour une durée d'exposition donnée, au-dessus de laquelle l'exposition a un effet toxique, mais après l'arrêt de l'exposition au produit, un retour à l'état de santé antérieur est acquis.

- **Seuil de perception : (SP)** correspond à la concentration dans l'air entraînant la détection sensorielle, le plus souvent olfactive, de la substance chimique par la population exposée (31).

2. Détermination des seuils de toxicité aiguë

Les effets générés par l'inhalation accidentelle d'un produit toxique sont fonction de deux variables : la concentration du produit et de la durée d'exposition.

Dans le cas d'un rejet continu, la durée d'inhalation dépend très fortement de la durée du rejet déduite du débit massique et de la masse initiale de produit.

Dans le cas d'une bouffée, en tout point sur l'axe de déplacement de la bouffée, la durée d'inhalation est prise égale à la durée de passage de la bouffée en ce point.

Les champs de concentration sont comparés aux valeurs seuil de toxicité issues des fiches de toxicité aiguë de référence (Valeurs Seuils de Toxicité Aigües ou VSTAF).

Dans le cas d'un déversement d'acide chlorhydrique ou d'acide fluosilicique, la quantité inhalée par une personne exposée détermine la gravité des effets, c'est pour cela qu'on adopte une approche basée sur la dose inhalée.

2.1. Loi de Haber

On admet que les effets létaux et irréversibles suivent la loi de Haber de la forme :

$$E = f(C^n \times t)$$

Cette loi statistique stipule que pour un effet toxique donné (noté E , létaux ou irréversible) et une substance toxique donnée, il existe un nombre réel n tel que, quelle que soit la durée d'exposition considérée (notée t_{exp}), on peut trouver une concentration seuil C_{seuil} , telle que :

$$(C_{seuil})^n \times t_{exp} = DE_{seuil}$$

DE_{seuil} est appelée « dose toxique seuil pour l'effet E ».

Les principaux avantages de cette approche est qu'elle est plus proche de la réalité physicochimique des mécanismes d'intoxication par inhalation et qu'il est possible de tenir compte de la durée d'exposition (31).

2.2. Cas de l'acide chlorhydrique :

On applique la loi de Haber à l'acide chlorhydrique. Les seuils de toxicité et seuil de perception en fonction du temps (en cas d'émission accidentelle de cet acide) sont présentés sur la Figure 45.

Une diminution des seuils de toxicité en fonction du temps est constatée ; plus la durée d'exposition est grande, plus les conséquences sont importantes et donc le seuil de toxicité doit être faible.

Le Tableau 34 définit pour chaque durée d'exposition les seuils toxicologiques de l'acide chlorhydrique.

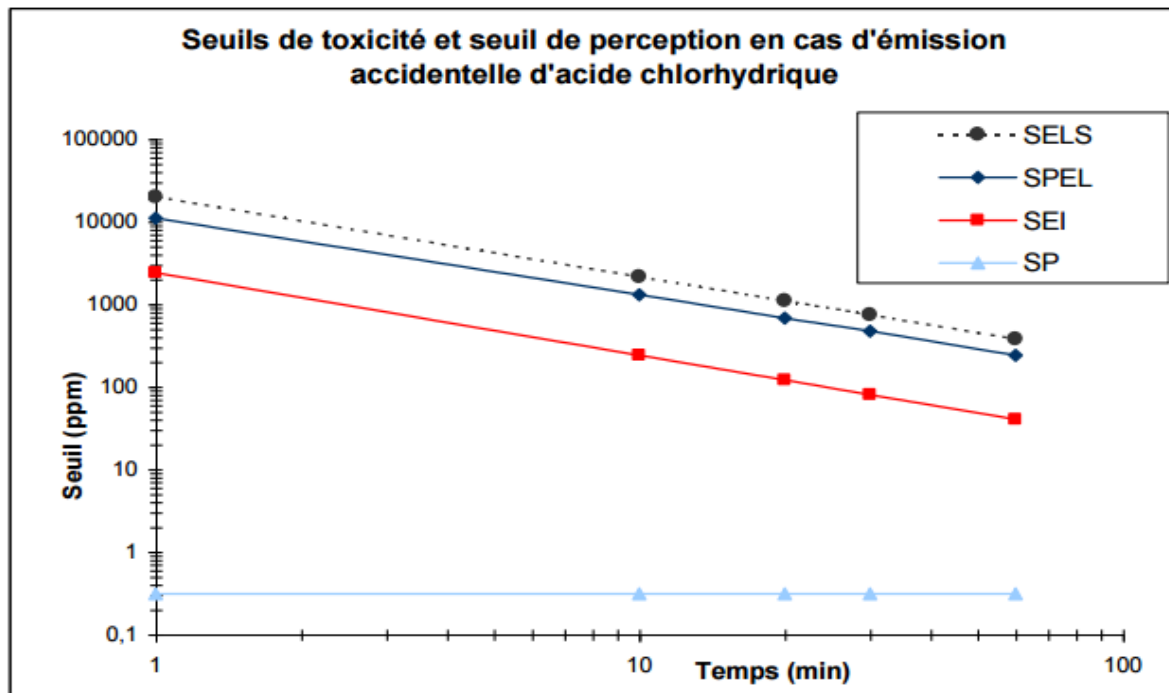


Figure 45 : Seuil de toxicité et seuil de perception en cas d'émission accidentelle d'acide chlorhydrique

Tableau 34 : Seuils toxicologiques de l'acide chlorhydrique en fonction du temps d'exposition (32)

Concentration	Temps (min)				
	1	10	20	30	60
SELS mg/m ³ ppm	29763 19975	3202 2150	1638 1099	1106 742	565 379
SPEL mg/m ³ ppm	16390 11000	1937 1300	1013 680	700 470	358 240
SEI mg/m ³ ppm	3590 2410	359 240	179 120	119 80	60 40
SER mg/m ³ ppm	ND	ND	ND	ND	ND

2.3. Cas de l'acide fluorosilicique

On applique la loi de Haber à l'acide fluorosilicique. Les seuils de toxicité et de perception dans ce cas sont représentés sur la Figure 46. De même, les seuils de toxicité diminuent dans le cas de l'acide fluorosilicique en fonction du temps, ce qui a déjà été expliqué pour le cas de l'acide chlorhydrique.

Le Tableau 35 définit pour chaque durée d'exposition les seuils toxicologiques.

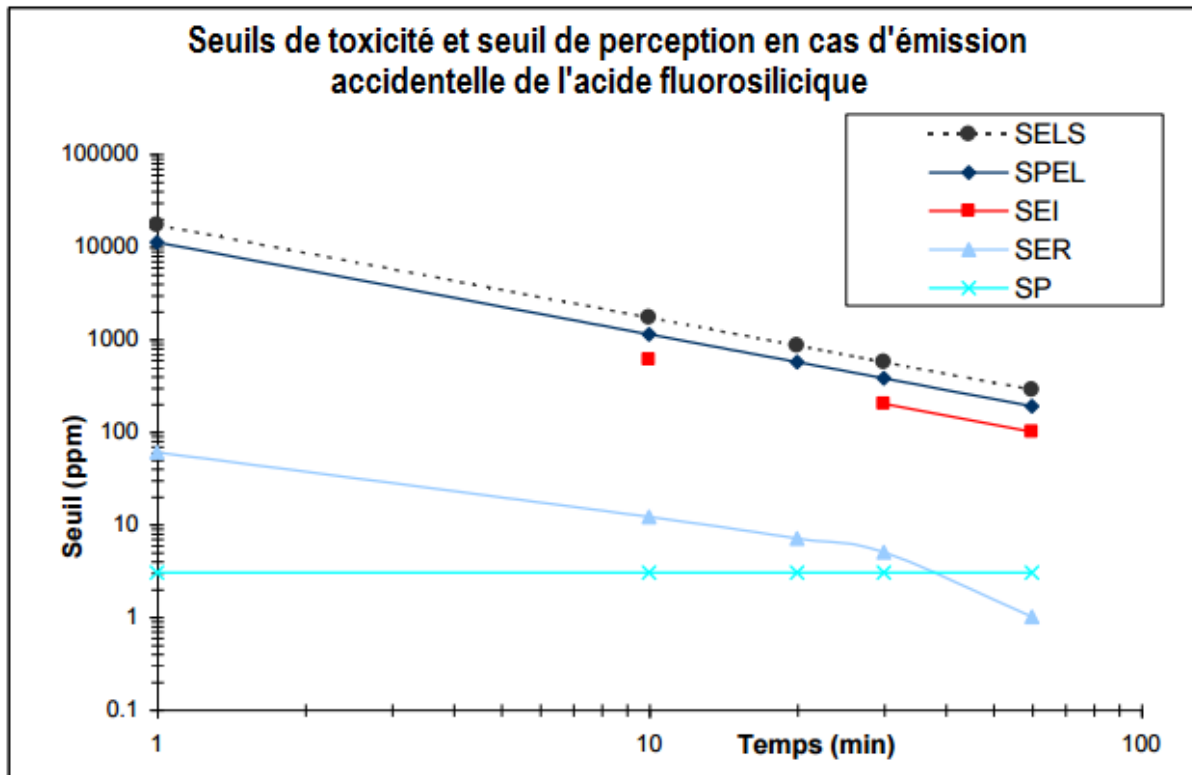


Figure 46 : Seuil de toxicité et seuil de perception en cas d'émission accidentelle d'acide fluorosilicique (33)

Tableau 35 : Seuils toxicologiques de l'acide fluorosilicique en fonction du temps d'exposition

Concentration	Temps (min)				
	1	10	20	30	60
SELS mg/m ³ ppm	14061 17147	1398 1705	698 851	465 557	232 283
SPEL mg/m ³ ppm	9102 11100	921 1123	462 563	309 377	155 189
SEI mg/m ³ ppm	ND	492 600	ND	164 200	82 100
SER mg/m ³ ppm	49 60	10 12	6 4	4 5	0,8 1

III. Modélisation de la dispersion des vapeurs acides avec ALOHA

Le logiciel ALOHA évalue la dispersion atmosphérique des substances rejetées dans des conditions accidentelles. Ce programme prend en compte les propriétés toxicologiques et

physiques des polluants ainsi que les caractéristiques de la zone d'étude telles que les conditions atmosphériques et les conditions de rejet.

ALOHA utilise un modèle gaussien pour la dispersion atmosphérique des gaz neutres.

1. Niveaux de toxicité aigüe

ALOHA utilise les directives AEGL pour évaluer les niveaux de toxicité de préoccupation. Les AEGL estiment que les concentrations auxquelles la plupart des personnes, y compris les personnes sensibles comme les personnes âgées, malades ou très jeunes, commencent à avoir des effets sur la santé si elles sont exposées à un produit chimique dangereux pendant une durée spécifique. Pour une durée d'exposition donnée, un produit chimique peut avoir jusqu'à trois valeurs AEGL, chacune correspondant à un niveau spécifique d'effets sur la santé.

Les trois niveaux AEGL sont définis comme suit :

L'AEGL-3 est la concentration atmosphérique, exprimée en parties par million (ppm) ou en milligrammes par mètre cube (mg/m^3), d'une substance au-dessus de laquelle il est prédit que la population générale, y compris les personnes sensibles, pourrait subir une menace pour la vie, des effets sur la santé ou la mort.

L'AEGL-2 est la concentration atmosphérique (exprimée en ppm ou mg/m^3) d'une substance au-dessus de laquelle il est prédit que la population générale, y compris les personnes sensibles, pourrait subir des effets néfastes irréversibles ou d'autres effets néfastes graves et durables.

L'AEGL-1 est la concentration atmosphérique (exprimée en ppm ou mg/m^3) d'une substance au-dessus de laquelle il est prédit que la population générale, y compris les personnes sensibles, pourrait éprouver un inconfort notable, une irritation ou certains effets non-sensibles asymptomatiques. Cependant, les effets ne sont pas invalidants et sont transitoires et réversibles lors de la cessation de l'exposition.

Les trois niveaux (AEGL-1, AEGL-2 et AEGL-3) sont développés pour une période d'exposition de 30 minutes (34).

2. Données d'entrées

Les données insérées dans le logiciel sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau 36 : Données d'entrées de la modélisation ALOHA

Paramètre		Donnée
Localisation du site	Longitude	2°49'39" Est
	Latitude	36°28'12" Nord
	Élévation	256 m
Produit chimique (%)		Solution acide chlorhydrique (30%) Solution acide fluorosilicique (40%)
Conditions atmosphériques	Vitesse du vent	5 m/s
	Température de l'air	30 °C
	Classe de stabilité	Classe D
	Couvertures nuageuses	-
Caractéristique de la flaque	Volume	3000 L
	Diamètre	11 m

3. Résultats de la modélisation

Pour le cas de déversement, le logiciel ALOHA fournit des résultats en forme de graphes spécifiques à chaque acide. Ces graphes sont présentés dans ce qui suit.

3.1. Acide chlorhydrique

Pour l'acide chlorhydrique nous avons obtenu le graphe suivant :

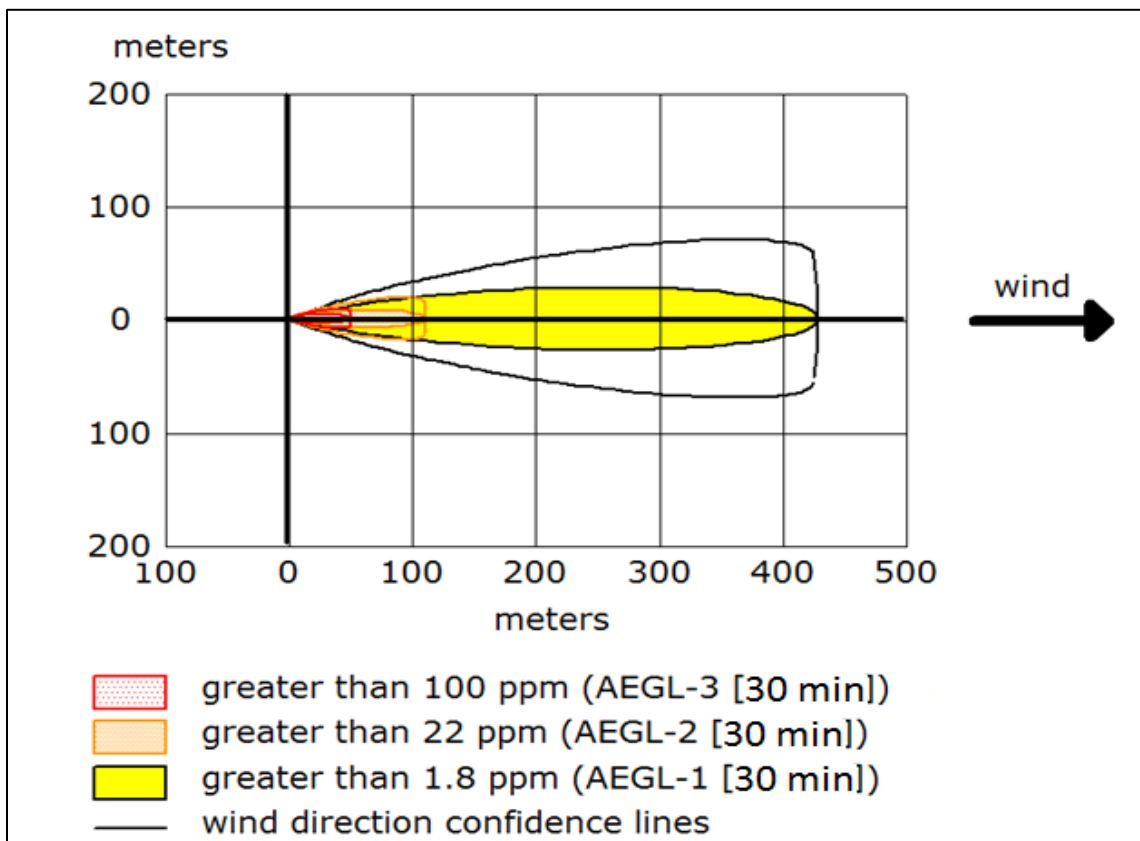


Figure 47 : Modélisation de la dispersion de l'acide chlorhydrique par le logiciel ALOHA

Le graphique représente l'évolution de la concentration (en ppm) en fonction de la distance sur l'axe horizontal et vertical du panache. Pour une durée d'exposition de 30 min :

L'AEGL 3 couvre une distance de 40 m, ce qui signifie que les personnes se trouvant à moins de cette distance pourraient subir des effets graves sur la santé allant jusqu'à la mort.

L'AEGL 2 s'étend de 110m. Par conséquent, la santé d'une personne se trouvant dans cette zone est menacée d'effets néfastes et irréversibles.

L'AEGL 1 s'étend sur une distance de 430m. Il en résulte qu'une personne se trouvant dans cette zone éprouverait des complications de santé.

3.2. Acide fluorosilicique

Pour l'acide fluorosilicique nous avons obtenu le graphe suivant :

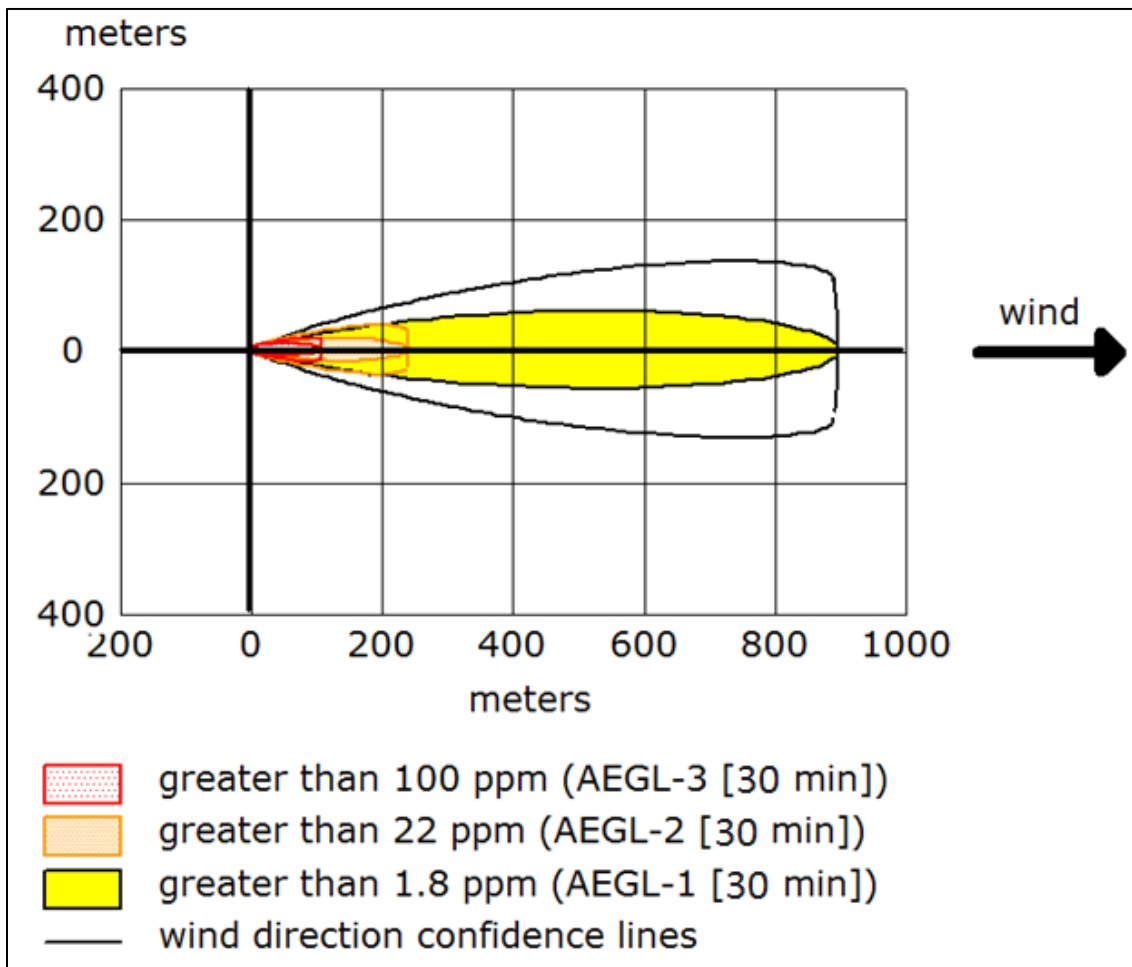


Figure 48 : Modélisation de la dispersion de l'acide chlorhydrique par le logiciel ALOHA

L'AEGL 3 couvre une distance de 90 m, les personnes se trouvant à moins de cette distance pourraient subir des effets graves sur la santé pour une exposition de 30 min.

L'AEGL 2 s'étend sur 245 m. Par conséquent, la santé d'une personne se trouvant dans cette zone est menacée d'effets néfastes et irréversibles.

L'AEGL 1 balaye une distance de 900 m, les personnes se trouvant dans cette zone manifesteront des signes d'irritation ou d'inconfort notables

3.3. Comparaison des résultats

En se basant sur le Tableau 37, on constate que la dispersion de l'acide fluorosilicique est deux fois plus importante que celle de l'acide chlorhydrique, ses effets toxiques s'étendent sur une longue distance pour une durée de 30 min suivant le déversement, en effet, l'acide fluorosilicique est plus fort que l'acide chlorhydrique, et présente des caractéristiques physico-chimiques qui font de lui un acide très volatil.

Tableau 37 : Résumé des résultats de la modélisation des solutions acides avec le logiciel ALOHA

Seuils d'exposition	Acide chlorhydrique	Acide fluorosilicique
AEGL3	40 m	90 m
AEGL2	110 m	245 m
AEGL1	430 m	900 m

3.4. Conclusion

Les vapeurs acides dégagées par la nappe se répandent dans l'atmosphère suivant la direction du vent.

Plus on s'approche de la source d'émission plus l'air est concentré en acide, et plus les effets toxiques sont importants.

La dispersion ne se limite pas qu'au centre de maintenance. Etant donné que les distances atteintes par le nuage en 30 min dépassent 150 m, on constate que le déversement ne met pas que le personnel d'Algesco en danger mais aussi toute personne se trouvant en dehors et étant exposée au nuage pour une durée déterminée.

IV. Modélisation de la dispersion des vapeurs acides avec PHAST

Nous pouvons également modéliser l'évaporation d'une nappe ainsi que ses effets toxiques à l'aide du logiciel PHAST. Ce dernier prend en compte différents scénarios de perte de confinement telles que les fuites, les ruptures de réservoirs ou de pipelines.

Le PHAST utilise un modèle de dispersion gaussien pour les rejets passifs.

1. Données d'entrée

Les paramètres d'entrée sont donnés dans le tableau qui suit :

Tableau 38 : Données d'entrée du logiciel PHAST

Program	Spill vaporisation	
Matériel	Acide chlorhydrique	Acide fluorosilicique
Équipement	Réservoir de stockage	
Volume	3 m ³	
Fraction massique	30 %	40%
Scénario	Rupture catastrophique	
Conditions météorologiques	5D	
Température finale (°C)	30	
Temps de calcul moyen (s)	600/ 60	

2. Résultats de la modélisation

Le logiciel PHAST permet de visualiser les résultats sous plusieurs formes :

- Le débit d'évaporation ;
- Les contours de concentration pour un temps donné ;
- La hauteur du nuage ;
- Le diamètre de la nappe ;
- La masse évaporée en fonction du temps.

2.1. Débit d'évaporation

Le débit d'évaporation représente la quantité de matière évaporée par unité de temps. Sa variation dans le temps pour chaque solution est donnée dans les graphes qui suivent.

a. Acide chlorhydrique

Le graphe ci-dessous représente la variation du débit massique de l'évaporation de l'acide chlorhydrique en fonction du temps.

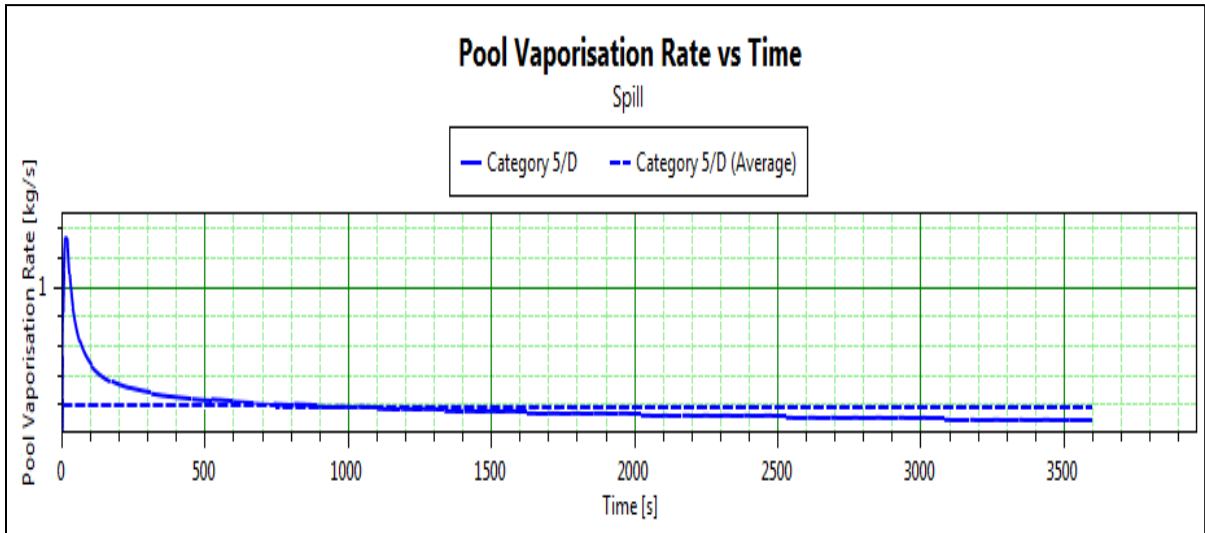


Figure 49 : Variation du débit massique de l'évaporation de l'acide chlorhydrique en fonction du temps

b. Acide fluorosilicique

Le graphe ci-dessous représente la variation du débit massique de l'évaporation de l'acide fluorosilicique en fonction du temps.

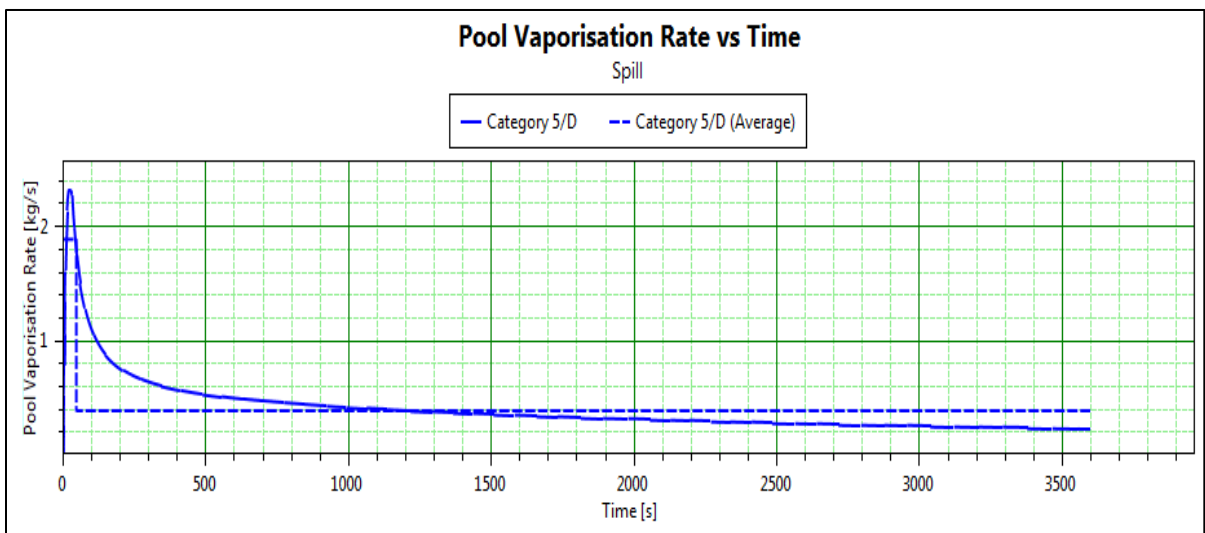


Figure 50 : Variation du débit massique de l'évaporation de l'acide fluorosilicique en fonction du temps

c. Analyse et interprétation des graphes

Le débit d'évaporation varie en fonction de la masse volumique de la solution, le rayon de la nappe, la température atmosphérique et la vitesse du vent, on remarque que l'évolution du débit se décompose en trois phases :

- **Phase 1** : le débit augmente considérablement de 0 à 25s pour les deux solutions jusqu'à atteindre une valeur maximale (1,3 pour l'acide chlorhydrique et 2,3 pour l'acide fluorosilicique). Cela s'explique par la quantité de matière répandue sur le sol qui continue d'augmenter jusqu'à ce que l'intégralité du volume soit déversée.
- **Phase 2** : la phase transitoire : [25s, 500s]
La courbe décroît fortement, jusqu'à atteindre une valeur de 0.2 kg/s pour l'acide chlorhydrique et 0,4 pour le fluorosilicique.
En raison du débit d'évaporation élevé dans cette phase, la concentration en vapeurs acides dans l'air sera importante les premières minutes qui suivront la formation de la nappe.
- **Phase 3** : phase stationnaire (où quasi- stationnaire) : à partir de la 500ème seconde. Le taux d'évaporation diminue lentement, sa valeur devient quasiment constante. La concentration en acide pour une distance donnée se stabilise dans le temps.
Le taux d'évaporation continuera à diminuer faiblement jusqu'à évaporation totale de la nappe.

On peut considérer un débit moyen constant qui caractérise l'évaporation de la nappe tout au long de la dispersion, ce débit est estimé à 0,2 kg/s pour l'acide chlorhydrique et à 0,4 kg/s pour l'acide fluorosilicique.

2.2. Rayon de la nappe

Le rayon de la nappe désigne la surface sur laquelle la nappe est étalée. Sa variation en fonction du temps est exposée dans ce qui suit pour le cas de déversement de chaque acide.

a. Acide chlorhydrique

En cas de déversement de l'acide chlorhydrique, la variation du rayon de sa nappe en fonction du temps est représentée dans le graphe suivant :

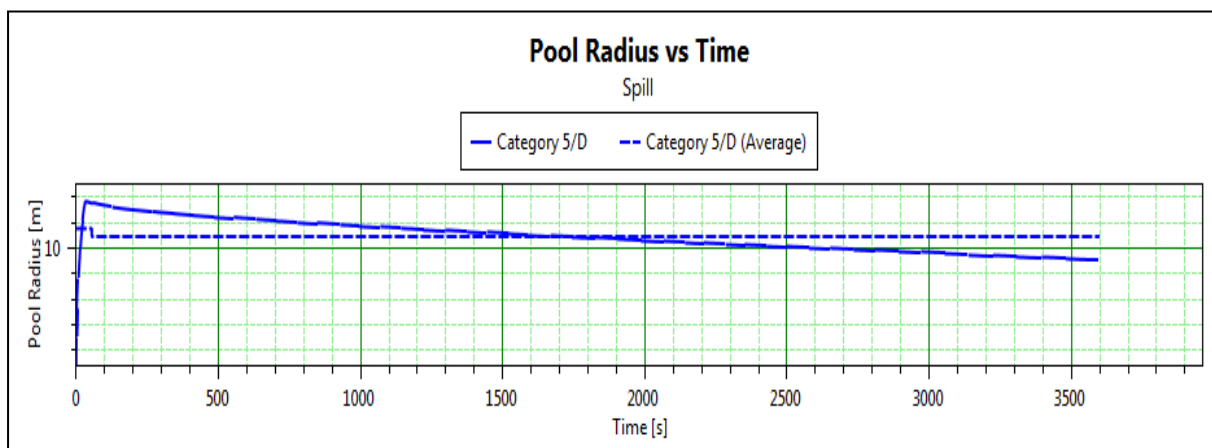


Figure 51 : Variation du rayon de la nappe de déversement de l'acide chlorhydrique en fonction du temps

b. Acide fluorosilicique

La Figure 52 représente la variation du rayon de la nappe de l'acide fluorosilicique en fonction du temps en cas de son déversement.

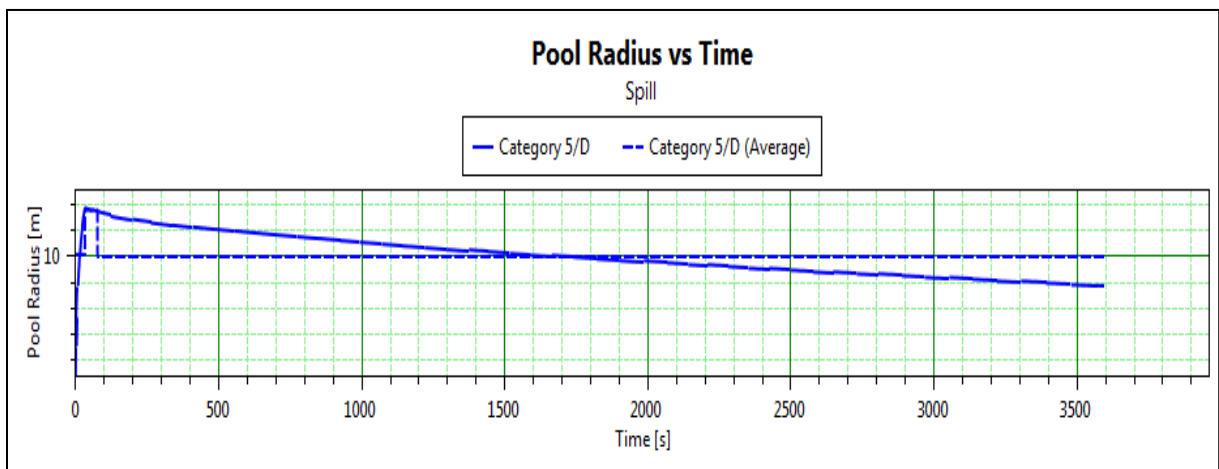


Figure 52 : Variation du rayon de la nappe de déversement de l'acide fluorosilicique en fonction du temps

c. Analyse et interprétation des graphes

Le rayon de la nappe croît significativement sur les 25 premières secondes, en raison du volume répandu sur le sol qui continue d'augmenter jusqu'à ce que l'intégralité forme une nappe. Les deux solutions atteignent un rayon maximal de 13,8 m en 30s.

On observe ensuite une légère diminution du rayon dans le temps qui est due à l'évaporation d'une quantité de matière dans l'atmosphère, on peut estimer un rayon ainsi moyen pour chaque solution.

Rayon moyen de la nappe d'acide chlorhydrique : 11 m.

Rayon moyen de la nappe d'acide fluorosilicique : 10m.

La nappe d'acide fluorosilicique à un rayon moyen inférieur à celle de l'acide chlorhydrique en raison de son taux d'évaporation qui est important les premières minutes après le déversement.

2.3. Concentration en fonction de la distance

La concentration en vapeurs acides dans le nuage toxique dépend de nombreux paramètres tels que la distance, le temps, le taux d'évaporation, la vitesse du vent.

Les contours retrouvés dans les graphes désignent quatre zones de concentrations :

- **Contour bleu** : indique la zone où la concentration du nuage en acide c est supérieur à 500 ppm.
- **Contour vert** : dans ce périmètre la concentration en acide dans le nuage est supérieure à 1000 ppm.
- **Contour rouge** : La concentration dans cette zone est supérieure à 2500 ppm.
- **Contour violet** : La concentration en cette zone est extrêmement élevée et dépasse 5000 ppm.

a. Cas de l'acide chlorhydrique

Les contours de concentration illustrent l'allure du nuage toxique pour un temps bien défini. Ils délimitent ainsi les zones pour lesquelles la concentration est supérieure à une concentration prédéfinie.

Le graphe sur la Figure 53 est donné pour un temps défini $t = 1 \text{ min}$.

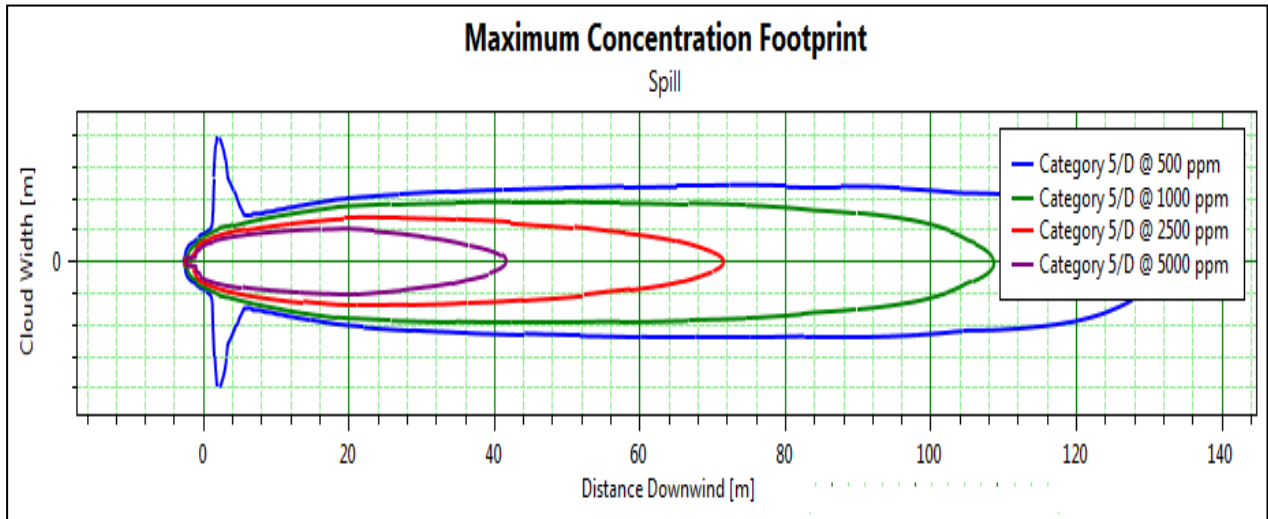


Figure 53 : Concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 1 \text{ min}$

Analyse du graphe :

- **Contour bleu** : Cette zone atteint une distance de 130 m ;
- **Contour vert** : Cette zone s'étend sur une distance de 109 m ;
- **Contour rouge** : La distance recouverte est de 72 m ;
- **Contour violet** : Cette zone s'étale sur une distance de 41 m.

Le graphe sur la Figure 54 est donné pour un temps défini $t = 10 \text{ min}$.

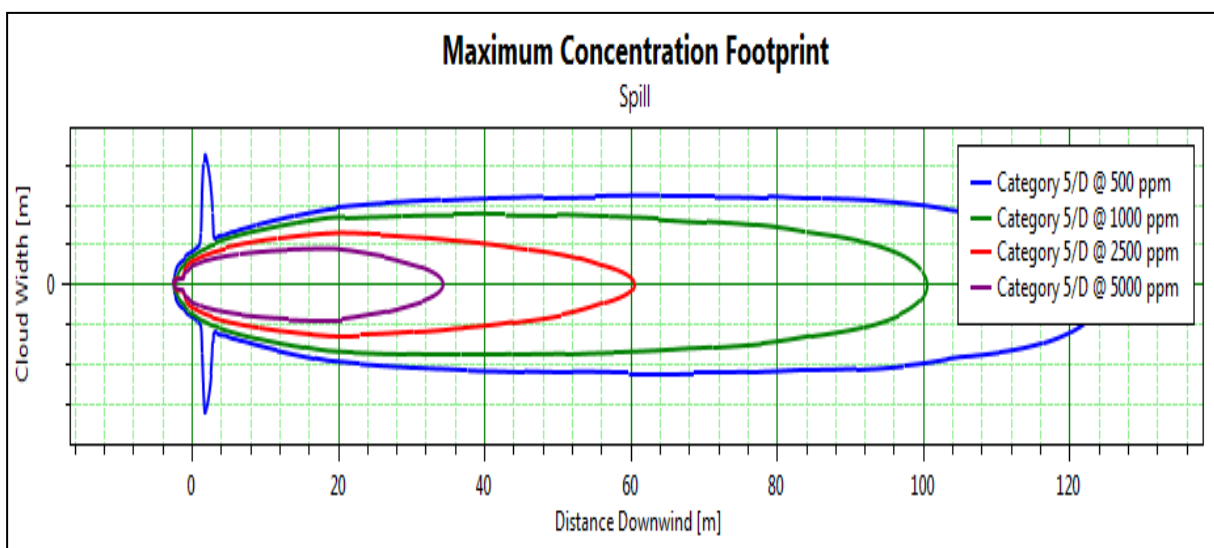


Figure 54 : Concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée $t = 10 \text{ min}$

Analyse du graphe :

- **Contour bleu** : Cette zone atteint une distance de 124 m ;
- **Contour vert** : Cette zone s'étend sur une distance de 100 m ;
- **Contour rouge** : La distance recouverte est de 60 m ;
- **Contour violet** : Cette zone s'étale sur une distance de 34 m.

Concentration en fonction de la distance :

Afin de mieux visualiser la variation de la concentration par rapport à la distance, nous traçons un graphe sur Excel à partir des résultats du rapport fourni par PHAST.

Pour **t = 10 min**, nous obtenons le nuage de points représenté sur la figure suivante :

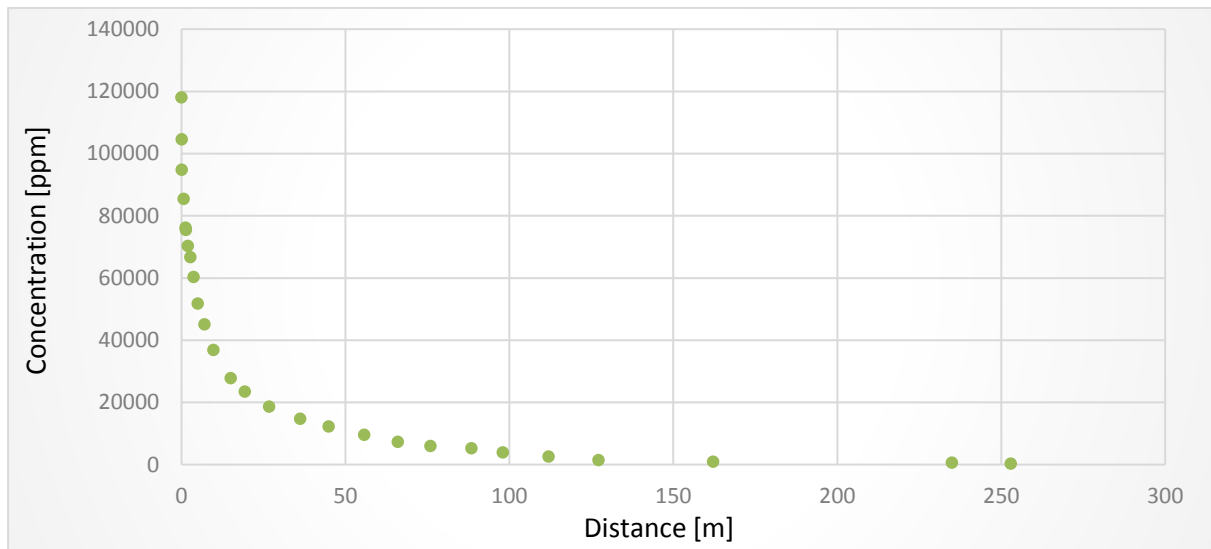


Figure 55 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée t = 1 min

Pour **t = 10 min**, nous obtenons le nuage de points représenté sur la figure suivante :

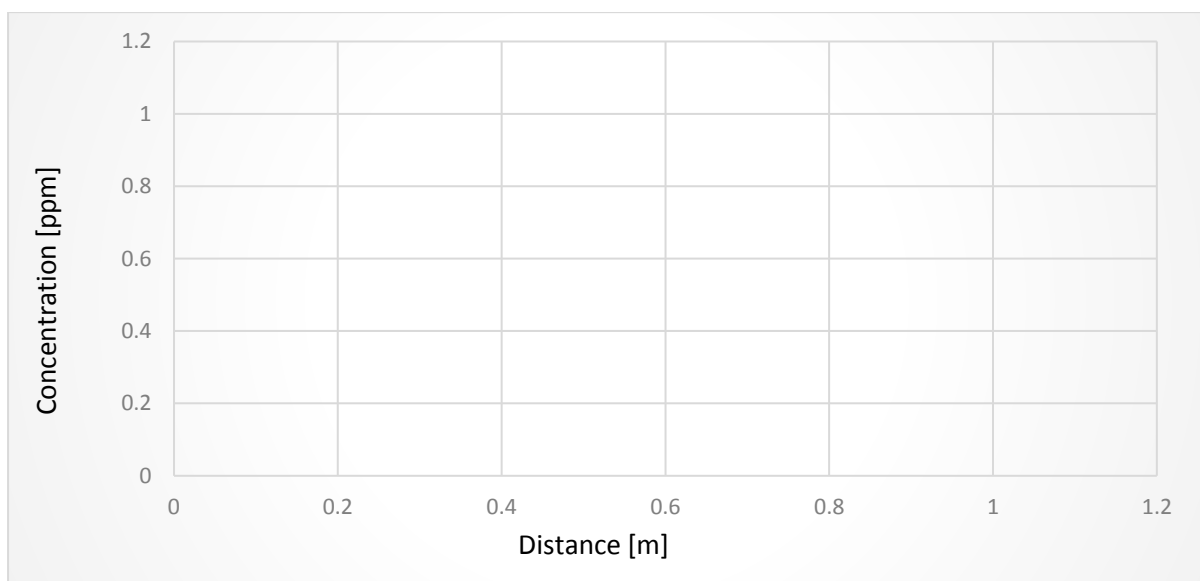


Figure 56 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide chlorhydrique en fonction de la distance pour une durée t = 10 min

Analyse des graphes :

La concentration sur l'axe du panache décroît en fonction de la distance. Ceci s'explique par le fait que plus on s'éloigne de la nappe, moins l'air est concentré en vapeurs toxiques.

La vitesse du vent, le taux d'évaporation, et le rayon de la nappe influencent la distribution de la substance dans l'air.

b. Acide fluosilicique

De même que pour l'acide chlorhydrique, les contours de concentrations sont tracés sur la Figure 57 pour une durée de $t = 1 \text{ min}$ et sur la Figure 58 pour une durée de $t = 10 \text{ min}$.

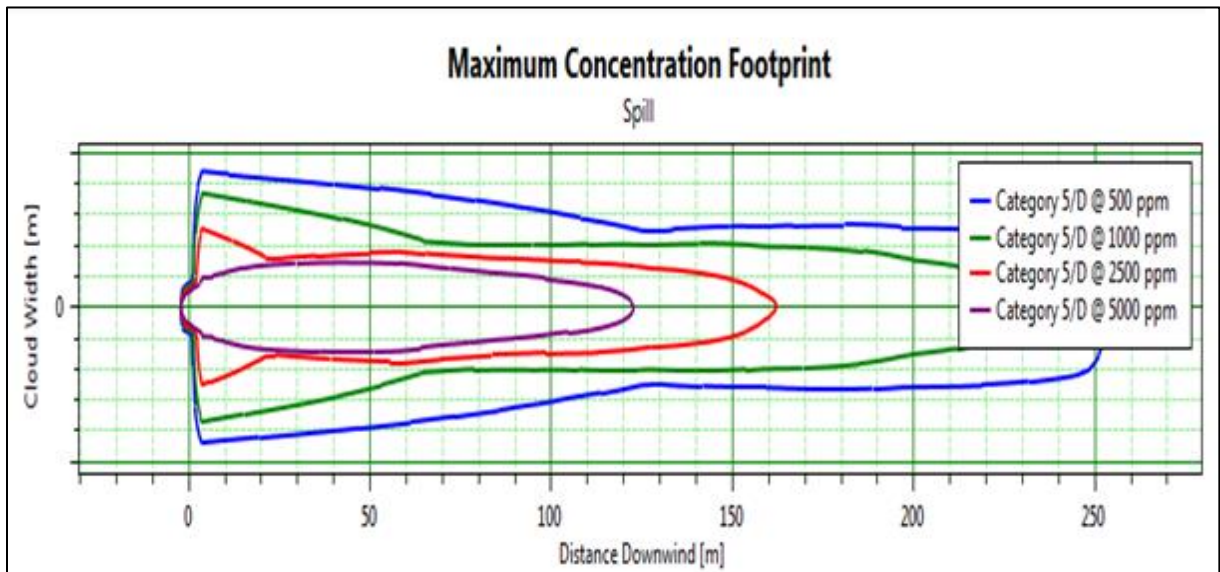


Figure 57 : Concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 1 \text{ min}$

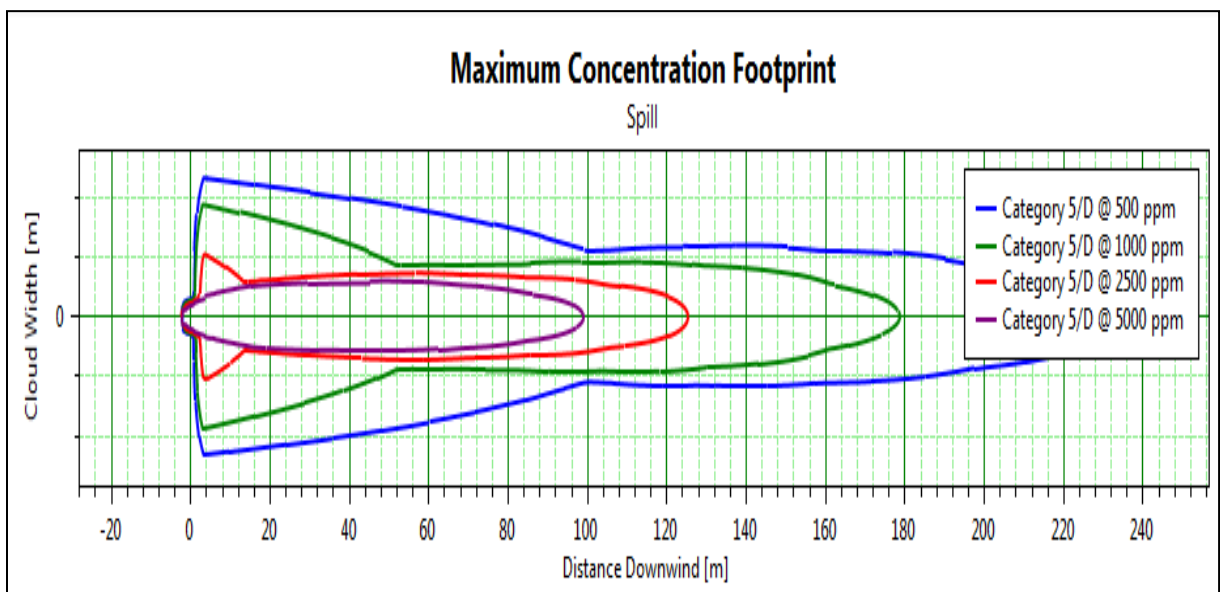


Figure 58 : Concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 10 \text{ min}$

Analyse des graphes

- **Contour bleu** : pour $t = 1$ min, ce périmètre atteint une distance de 252 m.
 - Pour $t = 10$ min il atteint une distance de 225 m.
- **Contour vert** : pour $t = 1$ min, ce périmètre atteint une distance de 230m.
 - Pour $t = 10$ min il atteint une distance de 161m.
- **Contour rouge** : pour $t = 1$ min, ce périmètre atteint une distance de 160m.
 - Pour $t = 10$ min il atteint une distance de 125 m.
- **Contour violet** : pour $t = 1$ min, ce périmètre atteint une distance de 123 m.
 - Pour $t = 10$ min il atteint une distance de 99 m.

Concentration en fonction de la distance

Les courbes de la concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique sont tracées en fonction de la distance sur la Figure 59 pour $t = 1$ min et sur la Figure 60 pour $t = 10$ min.

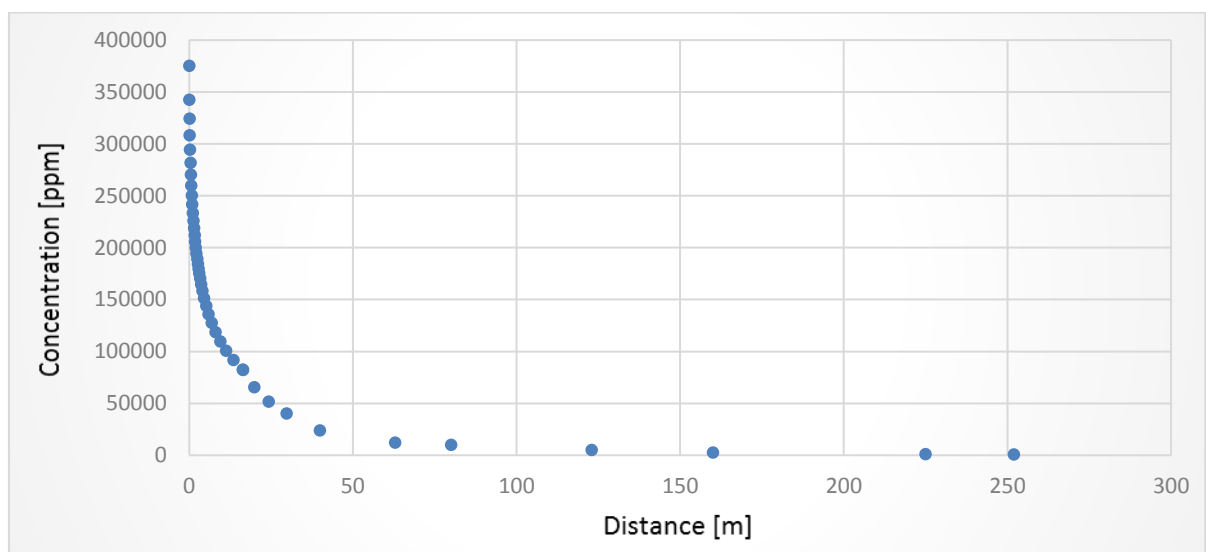


Figure 59 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 1$ min

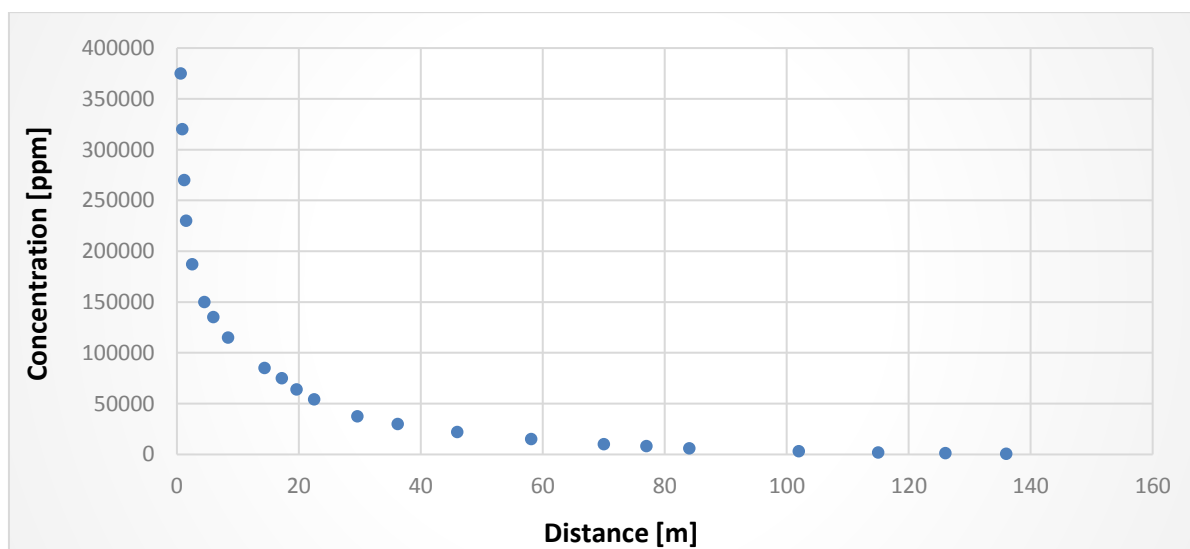


Figure 60 : Variation de la concentration des vapeurs de l'acide fluorosilicique en fonction de la distance pour une durée $t = 10$ min

Analyse des graphes

Comme pour l'acide chlorhydrique, on remarque que le nuage est plus concentré pour $t = 1$ min. Cependant, pour $t = 10$ min la dispersion s'étend à des distances plus importantes par effet du vent.

2.4. Seuils et effets d'exposition

Les seuils d'exposition à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluosilicique sont définis dans les Tableau 39 et Tableau 40 respectivement. En projetant ces seuils sur les graphes ci-dessus, on obtient les distances en laquelle ils sont atteints.

a. Seuils de toxicité pour l'acide chlorhydrique

Les distances équivalentes aux seuils de toxicité sont données comme suit :

Tableau 39 : Seuils de toxicité de la nappe de l'acide chlorhydrique en fonction de la concentration, de la distance et de la durée d'exposition

Seuils d'exposition	1 min		10 min	
	Concentration [ppm]	Distance [m]	Concentration [ppm]	Distance [m]
SER	ND	ND	ND	ND
SEI	2410	80	240	160
SPEL	11000	35	1300	96
SELS	19975	22	2150	55

Plus on s'approche de la nappe et plus les effets sur la santé s'aggravent. Pour 10 min d'exposition, des effets dangereux sur la santé apparaîtront pour les personnes se trouvant à moins de 160 m de la nappe.

On franchit le seuil des premiers effets létaux pour $t = 1$ min à une distance de 35 m, alors que pour $t = 10$ min, c'est à une distance de 96 m qu'on le franchit. La probabilité qu'il y ait perte humaine ici est de 1 %. En dessous de ces distances, les effets létaux deviennent significatifs et la probabilité de létalité dépasse 5%.

b. Seuils de toxicité pour l'acide fluorosilicique

Les distances équivalentes aux seuils de toxicité sont données comme suit :

Tableau 40 : Seuils de toxicité de la nappe de l'acide fluorosilicique en fonction de la concentration, de la distance et de la durée d'exposition

Seuils d'exposition	1 min		10 min	
	Concentration [ppm]	Distance [m]	Concentration [ppm]	Distance [m]
SER	60	600	12	2030
SEI	ND	ND	600	238
SPEL	11100	70	1123	172
SELS	17147	54.6	1705	146

On constate que pour les personnes se trouvant à une distance allant jusqu'à 172 m, l'exposition peut être fatale pour une durée allant jusqu'à 10 min. Le pourcentage de létalité excède 5 % sur 146 m pour $t = 10$ min et sur 54,6 m pour $t = 1$ min.

Les personnes se trouvant pendant 10 min sur une distance allant de 238 m à 2 km environ, manifesteront des effets irréversibles sur la santé, telles que des lésions de la voie respiratoire, brûlure, brûlure des tissus oculaires, lésions cérébrales...

Des effets réversibles seront observés sur une distance de plus de 2 km pour une exposition de 10 min. Ces effets se manifesteront sous forme de vomissement, irritation des yeux, étouffement, perte de connaissance...

Pour des distances plus courtes, des effets significatifs sur la santé peuvent apparaître au bout d'une minute seulement.

Représentation des périmètres de dispersion

Les périmètres représentés sur les figures suivantes désignent la dispersion et la concentration du nuage pour le régime stationnaire (pour un temps supérieur à 500 secondes).

c. Périmètre de dispersion de l'acide chlorhydrique



Figure 61 : Périmètre de dispersion de l'acide chlorhydrique

d. Périmètre de dispersion de l'acide fluorosilicique



Figure 62 : Périmètre de dispersion de l'acide fluorosilicique

Commentaires

1) Atteinte aux personnes

En cas de déversement d'acides les personnes qui seront directement en contact avec ces solutions sont l'ensemble des employés opérant du côté du décapage chimique, les agents de sécurité qui effectuent constamment des rondes, et des intervenant externes, ainsi que toute personne se trouvant en dehors de l'entreprise et étant exposé au panache.

2) Atteinte à l'environnement

Le nuage toxique formé suite au déversement, porte atteinte non seulement à la santé de l'homme, mais aussi à l'environnement. Les figures précédentes montrent la portée du nuage acide, on voit que ce dernier dans notre cas d'étude (direction du vent vers le bas) couvre un périmètre important des terres agricoles se trouvant non loin d'Algesco. En cas de pluie, les vapeurs acides dans l'air seront dissoutes et entraînées vers le sol, nous aurons donc des retombés acides ou ce que l'on appelle « pluies acides », ces dernières acidifient le sol, détériorent la végétation, et engendrent une pollution des sols pouvant durer des mois voire des années.

3. Comparaison des résultats PHAST/ALOHA

Le logiciel PHAST fournit plus de données de sortie que ALOHA, dont le rayon de la nappe, le taux d'évaporation et les périmètres de toxicité. Il nous permet aussi de voir plus en détail les régimes que suit la dispersion du nuage et de comparer les effets de toxicité aiguë entre deux durées d'exposition (1 et 10 min). Quant au logiciel ALOHA, il nous a permis de définir les niveaux des toxicités AEGL pour une exposition de 30 min.

Pour ce qui est de la distance de dispersion, nous avons pu confirmer avec PHAST les résultats obtenus avec ALOHA. En effet, l'acide fluorosilicique se volatilise plus rapidement et atteint des distances plus importantes.

Conclusion

Nous avons relevé dans ce chapitre, la gravité du déversement d'un grand volume d'acide, ainsi que la portée du nuage toxique que le déversement engendrerait. À l'aide de deux logiciels (PHAST et ALOHA), nous avons constaté que le danger n'est pas limité seulement à l'entreprise, étant donné que les particules toxiques seront portées sur des distances allant jusqu'à plus de 1 km.

Les effets du déversement sur la santé dépendent de la distance et de la durée d'exposition. Ces effets se manifestent par des maladies respiratoires sérieuses (œdème pulmonaire, ulcère) pouvant aller jusqu'à la mort en cas d'inhalation d'une dose importante.

Outre l'atteinte à la santé des hommes, les effets sur l'environnement avoisinant ne sont pas à négliger. Des retombées des vapeurs acides pourront détériorer les terres agricoles et provoquer des pertes économiques considérables.

Après avoir évalué la gravité du déversement, nous avons constaté que ce phénomène causerait des dégâts significatifs que ce soit à l'intérieur ou à l'extérieur d'Algesco, nous concluons qu'il est impératif pour l'entreprise de prendre des mesures de protection et de prévention afin de réduire ce risque, et de pallier à un éventuel déversement d'un volume important des solutions acides présentes dans la salle de stockage.

Chapitre 8 :

Réduction du risque

Introduction

Les acides utilisés dans le décapage chimique agissent sur les tissus vivants en y exerçant une action destructive donnant naissance à des brûlures cutanées profondes et extensives, des irritations des muqueuses respiratoires avec possibilité d'œdème pulmonaire, ou des lésions oculaires sévères, avec apparition éventuelle de cataracte.

Plusieurs scénarios peuvent mener au déversement de ces solutions, à la formation d'une nappe acide et à la dispersion d'un nuage toxique, ou à une réaction exothermique. Le déversement en grandes quantités des solutions acide est donc l'accident le plus redouté dans la station de décapage chimique.

Un tel accident nécessite fortement la mise en œuvre des barrières de sécurité pour minimiser son impact. Dans ce chapitre nous allons traiter des actions correctives qui pourraient réduire la gravité des accidents liés au décapage chimique.

I. Actions correctives

Les actions correctives sont des barrières de sécurité techniques ou organisationnelles mises en place dans le but de réduire la probabilité d'occurrence d'un accident ou la gravité de ses effets.

1. Substitution du procédé de décapage chimique

Le décapage mécanique, thermique, cryogénique sont des solutions alternatives. Ces procédés peuvent être appliqués après une analyse de la faisabilité technique, économique et de la prise en compte des exigences sécuritaires nouvelles induites par ces procédés, puisque ceux-ci ne sont pas exempts de nombreux risques

Les différentes techniques de décapage mécanique par frottement de la pièce à décaper avec un abrasif (sablage, ponçage, grenailage ...) exposent à des aérosols de débris du revêtement et aux poussières des agents utilisés : la présence, dans les vapeurs et brouillards générés lors du décapage, de particules toxiques telles que des poussières de revêtements pulvérisés par la projection abrasive contenant de la silice cristalline (grès, granits...), ou du plomb (minium des peintures anticorrosion anciennes) présente un risque respiratoire et de projection oculaire. Le décapage par sablage se fait à Algesco, mais est moins efficace que le décapage chimique.

Le décapage thermique, au moyen d'une lance thermique alimentée par des brûleurs au gaz propane ou par immersion dans un four à pyrolyse, expose aux fumées de dégradation thermique du gaz et des revêtements et aux brûlures. C'est un procédé beaucoup plus coûteux que celui du décapage chimique.

Le décapage cryogénique par pulvérisation au moyen d'une lance, de particules de glace carbonique, le décapage plasma ou laser sont des procédés très onéreux et donc plus coûteux que le décapage chimique.

Les autres procédés de décapage sont donc soit moins efficaces que le décapage chimique ou beaucoup plus coûteux. La substitution du procédé n'est donc pas une solution pour pallier le risque d'accidents.

2. Substitution des produits utilisés

Le procédé étant le même, la suppression des décapants les plus dangereux et l'emploi de produits de substitution est un moyen d'éliminer le risque à la source. Il n'empêche que dans notre cas, ceci n'est pas possible car les produits décapants sont des principes actifs appartenant à trois classes principales : des solvants organiques, des décapants alcalins ou des acides forts et ils contiennent tous des molécules toxiques.

Il n'est pas intéressant de substituer des substances toxiques par d'autres substances toxiques et inflammables (cas des solvants organiques). Cette solution n'est pas profitable étant donné que la substitution des produits de traitement ne résout en rien le problème.

3. La prévention collective

La prise de conscience des risques générés par les produits permet de mettre en œuvre des mesures de prévention collective.

La limitation des vapeurs de décapants dans la salle de stockage doit se faire régulièrement : soit par ventilation (mise en place d'un ventilateur) ou bien par aspiration (raccordement du système d'aspiration de salle de décapage à la salle de stockage).

Les consignes en cas d'accident (n° d'appel d'urgence, conduite à tenir, identification des services de secours) doivent être visiblement affichées.

4. La prévention individuelle

Les équipements de protection individuelle sont nécessaires pour réduire le risque d'exposition : gants, vêtements de protection, lunettes de sécurité, différents et adaptés à la tâche effectuée et au produit utilisé.

4.1. La protection des mains

Il s'avère indispensable de porter des gants de protection adaptés au produit, le choix des gants doit se faire selon la classe de risque à laquelle appartient le produit :

- R34 (provoque des brûlures) dans le cas de l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique et l'acide fluorosilicique).
- R35 (provoque de graves brûlures) dans le cas de la soude caustique.

Le type de gants conseillé, imperméables, à longues manchettes, pour éviter la pénétration des produits à l'intérieur, doit être adapté aux différents produits manipulés, notamment pour la résistance aux acides, selon leur composition qui figure sur la Fiche de Sécurité (FDS). Les gants en nitrile, polychloroprène, butyle sont les plus utilisés lors de la manipulation des acides utilisés dans le décapage chimique.

4.2. La protection du corps

La tenue de travail consiste en une combinaison imperméable de protection chimique avec manches longues ajustées au cou, aux poignets et aux chevilles.

4.3. La protection des yeux

Il convient de se munir de lunettes de protection.

4.4. La protection respiratoire

La protection respiratoire est nécessaire dans l'atelier de décapage et même dans la salle de stockage : port d'un masque filtrant à cartouche à adapter selon le décapant.

Les appareils respiratoires autonomes peuvent être utilisés par des personnes formées à cet usage pour porter secours en cas d'émissions massives toxiques et d'incident respiratoire aigu.

II. Barrières de sécurité existantes

Des barrières de sécurité ont été prises en considération et sont déjà en place. Ces barrières sont :

- Les trop-pleins dans les cuves d'opération de décapage ;
- Les cuves de rétention : en dessous des cuves de décapage et des bacs de stockage ;
- Le bassin de récupération : les solutions dans les cuves de rétention se déversent dans ce bassin en cas de fuite ;
- Le Spill kit : (ou kit absorbant) utilisé en cas de déversement ou de fuite, il est composé d'absorbants sous forme de rouleaux, coussins, boudins. Ces derniers ont une capacité d'absorption maximale de 45 litres ;



Figure 63 : Spill kit (kit absorbant)

- Equipements de protection individuelle : Combinaison antiacide, masque de protection respiratoire pour les opérateurs du décapage chimique ;
- Pompes d'évacuations : en cas d'augmentation du niveau des solutions dans le bassin de récupération, deux pompes d'évacuation se déclenchent automatiquement et envoient l'excès de liquide vers le bac des déchets. Ces pompes fonctionnent avec un débit de 125 l.min⁻¹ et supportent une pression maximale de 7bar. La figure suivante représente les pompes d'évacuation utilisées à Algesco.



Figure 64 : Pompe d'évacuation

III. Les barrières de sécurité à ajouter

Les barrières de sécurité existantes sur le site concernent principalement les fuites et les petits déversements et ne couvrent pas le cas d'un déversement d'une grande ampleur.

Nous proposons ainsi des barrières de sécurité permettant la réduction des risques liés à la perte de confinement d'un grand volume de solutions acides ou basiques.

1. Barrières de sécurité organisationnelles

Une barrière de sécurité organisationnelle est une activité humaine (opération ou procédure) qui s'oppose à l'enchaînement d'événements susceptibles d'aboutir à un accident (prévention) ou qui en diminue les conséquences (protection) (35).

1.1. Plan d'intervention d'urgence

A Algesco, il n'y a pas de plan d'intervention d'urgence en cas de déversement d'un volume important de solutions acides. Le personnel n'est pas formé pour ce genre d'accident et l'intervention ne se fait qu'après arrivée de la protection civile sur les lieux.

La formation du personnel devant intervenir tout de suite après l'accident est nécessaire afin de minimiser les effets adverses pour les personnes et pour l'environnement.

La démarche à suivre lors d'un déversement d'une grande quantité d'acide est la suivante :

- 1) Déclencher l'alarme ;
- 2) Evacuer le personnel vers le point de rassemblement qui se situe loin de la zone de déversement ;
- 3) Se munir de vêtements de protection pertinents incluant un respirateur et des gants en PVC ou en nitrile ;
- 4) Appliquer le neutralisateur de l'extérieur vers l'intérieur de la zone touchée (la nappe doit être naturalisée par un personnel formé) ;
- 5) Confirmer le pH à l'aide d'un papier tournesol ou de pH-mètre, si ce dernier se trouve entre 6 et 8 arrêter la neutralisation ;
- 6) Récupérer le résidu ou les solutions neutralisés ;
- 7) Sceller les solutions dans des bacs ou dans des sacs de plastique dans le cas de résidus solides.

1.2. Neutralisation de la nappe

La neutralisation est l'étape la plus importante dans le plan d'urgence, Cette opération doit dépendre du produit en question, de ses caractéristiques physico-chimiques, et du risque qu'il représente pour les personnes et pour l'environnement.

a. Pour l'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique doit être neutralisé avec soin à l'aide d'hydroxyde de calcium, de carbonate ou de bicarbonate de sodium jusqu'à ce qu'on obtienne un pH entre 6 et 8. Puisque la neutralisation est exothermique, il pourrait y avoir effervescence.

Les produits absorbants suivants sont recommandés pour la suppression de vapeur ou le confinement des solutions d'acide chlorhydrique à 26 % et à 35 % ; un mélange de polyacrylamide anionique (75 %) (R1779) et de polyacrylamide non ionique 25 % (Versicol W25), utilisez le polyacrylamide anionique ou le polyacrylamide non ionique individuellement et le cellosize WP3H (cellulose d'hydroxyéthyle).

b. Pour l'acide fluorosilicique

Il faut utiliser de l'hydroxyde de calcium (solide) pour amener l'acide fluorosilicique à un pH entre 6 et 8 afin de le neutraliser. L'utilisation de l'hydroxyde de sodium (soude caustique) et du carbonate de sodium n'est pas acceptable étant donné qu'ils répandent dans l'environnement du fluorure soluble contenant des sels.

Le fluorure de calcium n'est pas soluble et il est donc facile de le contenir, de le contrôler et de le nettoyer. On le trouve également dans le sol jusqu'à une concentration de 2 %. Le fluorure de sodium (formé lorsque l'hydroxyde de sodium ou le carbonate de sodium est mélangé avec les fluorures) est très toxique. De plus, à cause de sa solubilité, le fluorure de sodium peut se répandre dans les cours d'eau et contaminer d'autres secteurs de l'environnement. On s'attend à ce que la neutralisation soit exothermique. Il pourrait y avoir effervescence.

c. Pour la soude caustique

La soude caustique doit être neutralisée avec soin à l'aide d'un acide faible jusqu'à obtenir un pH entre 6 et 9. On s'attend à ce que la neutralisation soit exothermique. Il pourrait y avoir effervescence.

1.3. Acquisition d'agents neutralisants

L'entreprise ne dispose pas de neutralisateurs adaptés pour faire face à la formation d'une grande nappe d'acide, l'acquisition d'une quantité adéquate d'agents neutralisant serait très utile en cas de catastrophe.

a. Neutralisation des acides par l'hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium ou « la chaux éteinte » est le produit qui convient le mieux pour la neutralisation des acides utilisés dans le décapage chimique, cette base sous forme de poudre est un agent neutralisant efficace et peu onéreux.

Les propriétés chimiques de l'hydroxyde de calcium sont exposées dans le tableau suivant :

Tableau 41 : Propriétés physicochimiques de l'hydroxyde de calcium

Formule	Masse molaire	Masse volumique
Ca(OH) ₂	74,093 g/mol	2,21 g/cm ³

Quantités nécessaires à la neutralisation par l'hydroxyde de calcium :

Les quantités des solutions à neutraliser en cas de déversement sont données comme suit :

Tableau 42 : Quantités nécessaires à la neutralisation des acides par l'hydroxyde de calcium

Solution	Acide fluorosilicique	Acide phosphorique	Acide chlorhydrique
Volume (l)	3000	2060	3000
Quantité (mol)	10576	24754	28387

- **Acide fluorosilicique** : puisque ce dernier est un diacide fort, il nous faut 10576 mol de Ca(OH)₂ pour neutraliser 3000 L d'acide fluorosilicique, cette quantité équivaut à 784 kg en hydroxyde de calcium.

- **Acide chlorhydrique** : il nous faut 14193,5 mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pour neutraliser l'intégralité du volume d'acide chlorhydrique, l'équivalent de 1052 kg.
- **Acide phosphorique** : L'acide phosphorique est un acide moyennement faible, et sa quantité est inférieure à celle des deux autres acides, la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nécessaire pour le neutraliser est forcément inférieure 1000 kg.

Coût de la neutralisation par l'hydroxyde de calcium :

C'est un matériau simple dont le prix n'est pas fondamentalement élevé. Le coût d'une tonne d'hydroxyde de calcium industriel varie entre 500 et 600 \$.

2000 kg de chaux éteinte coûteraient 1200 \$ au maximum. Cette quantité serait suffisante pour neutraliser la totalité de l'acide fluorosilicique et l'acide chlorhydrique.

L'hydroxyde de calcium doit être stocké dans des contenants mobiles, loin de la station de décapage chimique de sorte à ce qu'il soit facilement accessible et utilisable, en cas de déversement d'acides.

Cet investissement n'est pas très coûteux et permettrait à l'entreprise non seulement d'économiser le coût des dégâts que le déversement d'acide engendrerait, mais aussi de préserver la santé des travailleurs.

b. Neutralisation de la base

La neutralisation de la soude caustique en cas de déversement doit se faire par un acide faible, ou moyennement faible afin d'éviter les effets thermiques dus à la réaction. Une quantité d'acide phosphorique ou autre acide faible doit être prévue et stocké loin de la station de décapage (à 50 mètres environ) afin de pouvoir l'utiliser pour neutraliser un éventuel déversement de la base.

2. Barrières de sécurité d'ordre technique

Elles sont constituées d'un ou de plusieurs équipements qui s'opposent à l'enchaînement d'événements susceptibles d'aboutir à un accident.

Comme le montre la Figure 65, un dispositif de sécurité est en général un élément unitaire, autonome, ayant pour objectif de remplir une fonction de sécurité, dans sa globalité.

Un dispositif peut être classé en 2 catégories :

- **Les dispositifs passifs** qui ne mettent en jeu aucun système mécanique pour remplir leur fonction et qui ne nécessitent ni action humaine (hors intervention de type maintenance), ni source d'énergie externe pour remplir leur fonction. On retrouve notamment dans cette catégorie les cuvettes de rétention, les disques de rupture et les arrête-flammes.

- **Les dispositifs actifs** qui mettent en jeu des dispositifs mécaniques pour remplir leur fonction. Ils peuvent nécessiter une source d'énergie externe pour fonctionner. On retrouve notamment dans cette catégorie les soupapes de décharge et les clapets limiteurs de débit.

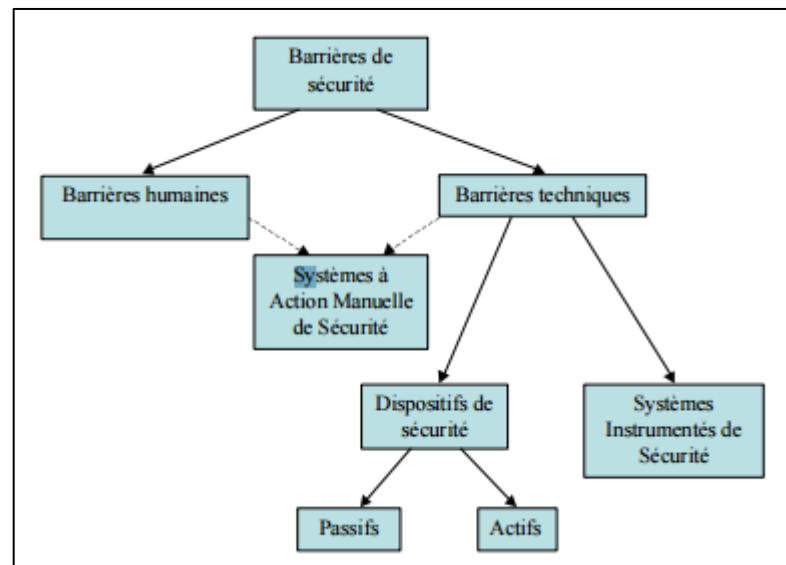


Figure 65 : Typologie des barrières techniques de sécurité

2.1. Aspirateur pour acides et bases

C'est un aspirateur conçu avec du polyéthylène, nylon et PVC résistants à l'acide, il sert à récupérer les liquides corrosifs en cas de fuite ou de déversements de petites quantités.



Figure 66 : Aspirateur pour acides et bases

2.2. Système d'aspiration de vapeurs dans la salle de stockage

La salle de stockage des produits de décapage n'est pas munie d'un système d'aspiration puissant, elle comporte seulement des ventilateurs permettant l'aération de la salle. Pour évacuer les vapeurs émises en cas de déversement, une extension du réseau d'aspiration déjà en place dans la salle de décapage chimique vers la salle de stockage est nécessaire en cas d'une forte émission de vapeurs.

a. Le système d'aspiration des vapeurs

L'aspiration des vapeurs dans la salle de décapage se fait grâce à une hotte d'aspiration collée au plafond, cette hotte est constituée de ventilateurs extracteurs et de collecteurs de gaz.

Le système est alimenté par une turbine effectuant jusqu'à 1950 tour/min, le débit d'aspiration peut atteindre 20000 Nm³/h.

Une fois les vapeurs aspirées, elles sont renvoyées dans la colonne de lavage, ou elles seront neutralisées.

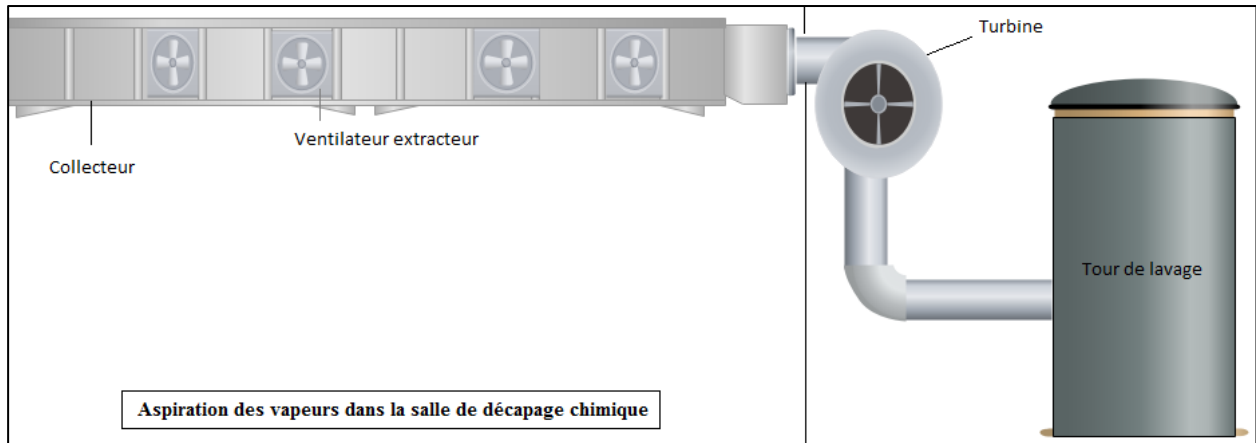


Figure 67 : Système d'aspiration des vapeurs

L'extension du réseau d'aspiration jusqu'à la salle de stockage permet ainsi d'extraire les gaz acides en cas de déversement et de les renvoyer directement vers la colonne de lavage, la mise en marche de l'aspiration dans le local de stockage, se fera manuellement à partir de l'armoire de commande se trouvant dans la salle de décapage chimique.

Cette étape nécessite des ventilateurs extracteurs puissants, un collecteur de gaz qu'on reliera directement à la turbine qui est déjà en place. Le tout doit être connecté à la colonne de lavage.

b. Intérêt de la mise en place d'un système d'aspiration dans la salle de stockage

Étant la pièce qui contient la plus grande quantité de substance dangereuses, le local de stockage constitue un potentiel de danger important en cas de déversement des produits, l'extraction des vapeurs faciliterait et accélérerait une opération d'intervention, réduirait le risque d'inhalation et d'intoxication aiguë et éliminerait toute possibilité de dispersion des vapeurs en dehors du local de stockage.

2.3. Arrosoirs dans la salle de stockage

Pour empêcher la dispersion de vapeurs acides dans la salle de stockage, des arrosoirs devront être placés. Ces arrosoirs seront collés au plafond et alimentés par l'eau provenant du réseau hydraulique du site.

L'eau de ces arrosoirs va non seulement entrainer avec elle les vapeurs acides mais aussi, diminuer la concentration des nappes déversées en acide et base. Ajouté à cela, en cas de réaction de neutralisation, l'eau absorbera une partie de la chaleur dégagée.

2.4. Cuves de rétention

Dans la salle des opérations, toutes les cuves de rétention sont reliées à un seul bassin de récupération. Ceci n'est pas approprié, car en cas de fuite simultanée d'acide et de base, il y aura réaction exothermique et donc dégagement de chaleur. De plus ce bassin de rétention ne peut contenir un grand volume vu que sa capacité maximale est de 500 litres.

Ce que nous proposons est donc :

- **Trois cuves de rétention reliées (réseau acide) :** deux pour les cuves d'acides et un pour celle du rinçage à l'eau. Ceci ne causera aucun problème car le mélange acide-eau ne fera que diluer les acides et n'engendre aucun risque.
- **Deux cuves de rétention (réseau basique) :** un pour la cuve de neutralisation et une autre pour la cuve à ultrason. En cas de fuites simultanées dans les deux cuves, il y aura contact de l'eau avec la soude caustique. Ce contact pourrait être dangereux, car il génère de la chaleur mais seulement pour les solutions très concentrées en base.

Dans notre cas ce problème ne peut être posé vu que la solution basique est diluée avant d'être envoyée dans la cuve.

2.5. Bassins de récupération dans la salle des opérations

Le bassin de récupération est déjà en place dans la salle des opérations. Cependant, il est conçu pour supporter de petites quantités de solutions ; sa capacité maximale est de 0,5 m³ seulement. Cependant le volume des cuves de traitement est de 0,34 m³ et ces dernières sont en nombre de 5. Ce que nous proposons est :

- **Un bassin de récupération des solutions acides :**

Ce bassin permet de récupérer les solutions déversées du réseau acide. Son volume serait de 1 m³. Ses dimensions sont données dans le tableau suivant :

Tableau 43 : Dimensions du bassin de récupération des solutions acides

Forme du bassin	Longueur	Largeur	Profondeur
Parallélépipédique	1 m	1 m	1 m

- **Un bassin de récupération des solutions basiques :**

Ce bassin permet de récupérer les solutions déversées du réseau basique. Son volume serait de 0,7 m³. Ses dimensions sont exposées dans le tableau suivant :

Tableau 44 : Dimensions du bassin de récupération des solutions basiques

Forme du bassin	Longueur	Largeur	Profondeur
Parallélépipédique	1 m	1 m	0,7 m

2.6. Fosse de rétention

Nous avons vu dans le chapitre précédent le danger que représente un déversement important et accidentel des produits dangereux stockés.

Par conséquent, nous proposons comme mesure de protection une fosse contenant un bassin de rétention pouvant contenir un grand volume de liquides en cas de déversement de l'intégralité des solutions acides et/ou basiques.

La fosse de rétention permettra donc de :

- Eviter la formation d'une nappe d'acide en cas de déversement.
- Eviter la dispersion des vapeurs toxiques.
- Empêcher le contact des acides et/ou de la base avec les employés.
- Récupérer les solutions déversées.

a. Conception de la fosse

La fosse sera conçue juste à la sortie de la salle de stockage. Une inclinaison du sol permettra de diriger les solutions répandues en sa direction.

Cette fosse devra contenir le total du volume des solutions stockées. Ces volumes sont donnés dans le tableau qui suit :

Tableau 45 : Volume des solutions d'acide et de la base

Solution	Acide chlorhydrique	Acide fluorosilicique	Acide phosphorique	Soude caustique	Total
Volume [L]	3000	3000	2060	3000	11060

b. Dimensions de la fosse

La fosse devra contenir un volume maximal de 12 m³. Le tableau qui suit fournit ses dimensions géométriques :

Tableau 46 : Dimensions de la fosse

Forme de la fosse	Longueur	Largeur	Profondeur
Parallélépipédique	2 m	2 m	3 m

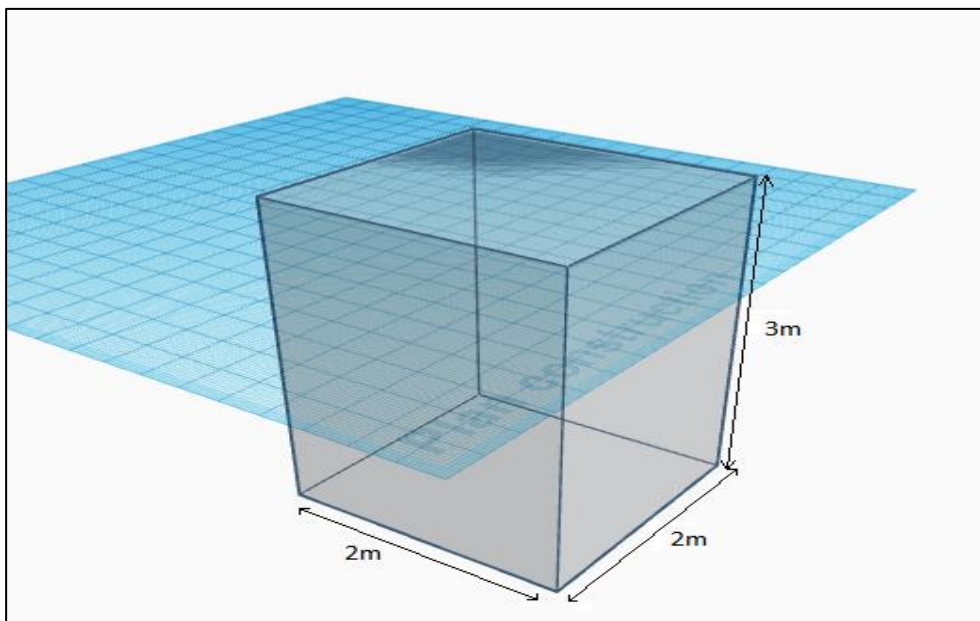


Figure 68 : Représentation graphique de la fosse

Dans cette cuve, il faut mettre des billes qui empêcheront l'évaporation des acides. Etant plus légères que les solutions, elles flottent et permettent ainsi de recouvrir la surface supérieure des solutions déversées dans la cuve.

c. Propriété du matériau de construction

La fosse de rétention devra résister aux acides forts ainsi qu'à une éventuelle réaction acido-basique qui sera suivie par un fort dégagement de chaleur et une importante augmentation de température.

Les matériaux les plus adaptés à ces substances sont des plastiques résistants tels que le polyéthylène (PE), le polyéthylène haute densité (PEHD) le polypropylène (PP) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), en raison de leurs grandes résistances aux acides et à leurs

stabilités thermiques qui leurs procurent une résistance à des températures très élevées. De plus, ils ne sont pas très couteux.

Conclusion

Plusieurs barrières de sécurité d'ordre organisationnel et technique ont été mises en place dans la station de décapage chimique. Après les avoir passés en revue nous avons conclu que ces barrières agissent principalement sur les risques professionnels pouvant survenir lors des tâches routinières de décapage chimique ou lors de fuites ou déversements de petites quantités de solutions.

Le risque de déversement d'une quantité considérable n'est pas pris en compte et ne peut être atténué par les barrières de sécurité qui sont déjà en place. C'est pourquoi nous avons jugé intéressant de proposer des mesures correctives et préventives ainsi qu'un plan d'intervention d'urgence permettant de réduire la probabilité d'occurrence et la gravité des conséquences en cas de déversement catastrophique.

Conclusion générale

Le risque consiste en la prise en compte d'une exposition à un danger, un préjudice ou un autre événement dommageable inhérent ou à une situation dangereuse. Parallèlement à la prise de décision, la gestion des risques consiste en l'évaluation et l'anticipation des risques, ainsi qu'à la mise en place de mesures permettant de les réduire.

Notre travail consiste en l'évaluation des risques dans la station de décapage chimique d'Algesco. Plusieurs méthodes ont été appliquées. D'après l'APR, 71% des risques sont jugés critiques et 6% sont inacceptables. Un tel résultat montre l'ampleur des dangers dans cette station. Grâce à l'AMDEC nous avons pu identifier les modes de défaillances des équipements utilisés dans le process de décapage chimique pour pouvoir ensuite calculer la probabilité des risques avec et sans barrières de sécurité à l'aide de deux méthodes qui sont l'AdD et l'AdE. Qu'elles soient qualitatives ou quantitatives, ces méthodes nous ont menées à identifier deux événements redoutés qui sont le déversement d'un acide et son contact avec la base.

L'élargissement de la zone étudiée a mis en évidence les menaces sur la station de décapage chimique. Cette dernière s'est retrouvée à l'intersection de plusieurs zones critiques en cas d'accident dans le site. En effet, la salle de décapage chimique est entourée de produits explosifs et en cas de leur explosion, l'onde de choc pourrait avoir des effets critiques allant jusqu'à la destruction des murs. La surpression pourrait causer une rupture des bacs de stockage, par conséquent la probabilité des événements redoutés devient encore plus importante en cas d'accident dans le site.

L'étude de la thermodynamique des réactions de neutralisation a été faite. Nous avons choisi de reproduire les réactions pouvant avoir lieu dans la salle de stockage à petite échelle pour obtenir des résultats exhaustifs. Ces résultats ont montré l'ampleur de la chaleur dégagée. Les volumes des solutions et leurs concentrations étant grands, l'énergie générée en cas de contact d'un acide avec la base pourrait porter préjudice aux personnes à proximité. Les conséquences des réactions acidobasiques viennent compléter les réponses à la problématique posée par l'entreprise.

La gravité des conséquences des réactions étudiées est grande. Cependant sa probabilité est moindre comparée à celle du déversement de l'acide. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à l'étude des effets de cet accident. Les conséquences du déversement des acides, qui sont leurs évaporations, ont été modélisées. Les résultats ont exposé l'étendue des zones critiques après l'accident et ont affirmé la gravité des effets de l'évaporation des deux acides forts (l'acide fluorosilicique et l'acide chlorhydrique) se trouvant dans la salle de stockage. En effet, les substances sont très toxiques et corrosives. De plus, le risque peut se manifester par simple exposition aux vapeurs dégagées. En cas d'inhalation massive suite à un contact direct spécialement en milieu confiné, une intoxication aiguë peut avoir lieu.

L'aboutissement de l'évaluation des risques est d'éliminer, d'écarter ou du moins de diminuer les risques existants. Pour le cas d'un déversement accidentel d'acides, nous avons encouragé le port des EPI fournis par l'entreprise, ce que nous avons ajouté :

- Un plan d'urgence décrivant le comportement à adopter et les actions à entreprendre.
- Une cuve de rétention qui devrait contenir toutes les solutions du stockage lors de leur déversement.

Nous avons aussi recommandé l'apport de quelques équipements tels que l'aspirateur d'acide, les arrosoirs dans la salle de stockage et le changement dans certains équipements déjà mis en place dans la salle tels que la séparation des cuves de rétention, le redimensionnement des bassins de récupération et l'extension du système d'aspiration de vapeur vers la salle de stockage.

Nous soutenons toute action réalisée dans le but de la prévention des risques dans la station de décapage chimique et dans tout le site telle que la sensibilisation du personnel des risques chimiques auxquels il est exposé.

Les explosions retrouvés lors de la considération de la station de décapage chimique comme une cible devraient être maîtrisées. Les résultats pourront être exploités pour toute étude des effets des explosions dans le site. Il serait judicieux de prendre en compte les effets dominos qui pourraient y avoir lieu.

Enfin, nous encourageons la reprise de cette étude et son actualisation en cas de changement dans le process dans la station de décapage chimique ou ailleurs dans le site.

Bibliographie

1. **Electric, General.** *Algesco Framework 2.0.* s.l. : GE directives and manuals , 2009.
2. **(OGFWS-12), GE ALGESCO Turbomachinery solutions.** *Technical Specifications.* 2009.
3. **ALGESCO, O&G.** *Test Equipment and procedures.* 2009/2010.
4. **ISO.** Aspects liés à la sécurité- Principes directeurs pour les inclure dans les normes Edition 3. s.l. : ISO/CEI 51, 2014.
5. —. ISO 31000 : Management du risque-Principes et lignes directrices, Edition original. 2009.
6. **DEBRAY.B, CHAUMETTE.S, DESCOURIERE.S, TROMMETER.V.** *Q7 : Méthode d'analyse des risques générés par une installation industrielle.* s.l. : INRIS-DRA- 2006-P46055-CL47569, 2006.
7. **Gestion de la sureté de fonctionnement Partie 3 guide d'application, section 9 : Analyse du risque des systèmes technologiques.** s.l. : CEI 300-3-9.
8. **UNIT.** [Online] <http://www.unit.eu/>.
9. **Ridoux .M,** *Technique de l'ingénieur. Sécurité et gestion des risques méthode d'analyse des risques- Maîtriser les concepts et méthodes nécessaire à la sécurité et à la gestion des risque- Analyse des Modes de Défaillance leurs Effets et leurs criticités.* 10 octobre 2002.
10. **Dunod, Jean Faucher.** *Pratique de l'AMDEC, 2e édition: Assurez la qualité et la sûreté de fonctionnement de vos produits, équipements et procédés Broché.* 17 juin 2009.
11. **(A.), VILLEMEUR.** *Sûreté de fonctionnement des systèmes industriels .* 2001.
12. **ISTIA.** *Arbre de defaillance.* s.l. : POPE, 2014 .
13. **SNCF.** *L'arbre des causes – Mieux comprendre un événement.* 1993.
14. **MORTUREUX, Yves.** *Arbres de défaillance, des causes et d'événement. Techniques de l'ingénieur.* oct 10, 2002.
15. **Rodengo Saiano.** *Spécification techniques, Installation de décapage chimique.* s.l. : Groupe Buffoli Impianti srl, 2006.
16. **STELLMAN, JEANNE MAGER.** *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, bureau international du travail.* Genève : s.n., 2000.
17. **Louyet, Paullin.** *Chimie Générale inorganique théorique et pratique.* Bruxelles : s.n., 1990.

18. (BARPI), Bureau d'analyse des risques et pollutions industrielles. Base de données ARIA. [Online] www.aria.developpement-durable.gouv.fr .
19. Margossian, Nichan. *Risques et accidents industriels majeurs*. Dunod : s.n., 2003.
20. Nathalie De Marcelle-Warin, Martin Trépanier, Ingrid Peignier. *Stratégies logistiques et matières dangereuses*. Presses Internationales Polytechnique. 2013.
21. BELKEBIR, I. *Maitrise des risques majeurs au niveau du four sous vide*. Centre de maintenance de la turbo machinerie Algesco : Ecole Nationale Polytechnique, 2016.
22. M.I. Hamitouche, N. Abbas. *Approche analytique de la gestion globale de risques au sein de General Electric*. s.l. : Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
23. Dunkerque, Saint-Omer. *COURS DE THERMODYNAMIQUE I.U.T.* 2011 : O. PERROT.
24. Callen, H.B. *THERMODYNAMIC* . s.l. : Edition John Wiley and Sons, 1960.
25. H. GUENOCHÉ, C. SEDES. *Thermodynamique appliquée*. s.l. : Edition Masson.
26. INRS. [Online] <http://www.inrs.fr/>.
27. INERIS - DRA 006, Ω - 12. *Méthodes pour l'évaluation et prévention des risques accidentels / dispersion atmosphérique : Mécanismes et outils de calcul* . s.l. : INERIS, 2002 .
28. G. TOUPANCE, A. PERSON. *Pollution atmosphérique gazeuse, mesure des gaz. Techniques de l'Ingénieur*. p. référence P4031.
29. INERIS. *Dispersion atmosphérique (Mécanismes et outils de calcul)*. s.l. : DRA-006, 2002.
30. —. *Détermination des grandeurs caractéristiques du terme source nécessaires à l'utilisation d'un modèle de dispersion atmosphérique des rejets accidentels*. 2006.
31. —. *Bonnes pratiques pour l'utilisation des seuils de toxicité aiguë par inhalation dans le cadre des études réglementaires*. 2010.
32. —. *Émissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère, Fiches des seuils de toxicité aiguë -acide chlorhydrique-*.
33. —. *Émissions accidentelles de substances chimiques dangereuses dans l'atmosphère, Fiches des seuils de toxicité aiguë -acide fluosilicique-*.
34. Pagnon, Stéphane. *Stratégies de modélisation des conséquences d'une dispersion atmosphérique de gaz toxique ou inflammable en situation d'urgence*. 2012.
35. CRAIM. *Guide du CRAIM*. 2007.

Annexes

Annexe 1

Tableau 47 : Échelle de probabilité lors d'une estimation d'un risque – Cotation APR

Niveau de probabilité	Traduction qualitative
1	Evènement improbable dans la vie d'une installation. Ne s'est jamais produit de façon rapprochée sur le site mais très rarement sur d'autres sites.
2	Evènement peu probable dans la vie d'une installation. Ne s'est jamais produit de façon rapprochée sur le site mais quelques fois sur d'autres sites.
3	Evènement probable dans la vie d'une installation. Ne s'est jamais produit de façon rapprochée sur le site mais a été observé de façon récurrente sur d'autres sites.
4	Evènement très probable dans la vie d'une installation. S'est déjà produit sur le site ou de nombreuses fois sur d'autres sites.

Tableau 48 : Grille de gravité lors d'une estimation d'un risque – Cotation APR

Niveau de gravité	Cibles humaines	Cibles matérielles	Cibles environnementales
1	Pas d'effets significatifs sur le personnel du site.	Pas d'effets significatifs sur les équipements du site.	Pas d'atteintes significatives à l'environnement.
2	Aucun effet critique au niveau des zones occupées ou postes de travail du site. Des effets peuvent être observés de façon très localisée.	Atteinte à des équipements dangereux du site sans synergie d'accidents ou à des équipements de sécurité non critique.	Atteintes limitées au site et nécessitant des travaux de dépollution minimes.
3	Effets critiques (létaux ou irréversibles) limités à un poste de travail sur site.	Atteinte d'un équipement dangereux ou d'un équipement de sécurité critique sur le site sans aggravation générale des conséquences.	Atteintes sérieuses à l'environnement nécessitant des travaux lourds de dépollution.
4	Effets critiques (létaux ou irréversibles) sur au moins une personne à l'extérieur du site ou au niveau des zones occupées du site.	Atteinte d'un bien, équipement dangereux ou d'un équipement de sécurité critique sur le site conduisant à une aggravation générale des conséquences.	Atteintes critiques à des zones vulnérables avec répercussions à l'échelle locale.

Tableau 49 : Grille d'évaluation de la probabilité d'une situation – cotation AMDEC

Classe de fréquence d'occurrence	Définition
1. Fréquence	Susceptible de se produire fréquemment. La situation dangereuse (SD) est continuellement présente.
2. Probable	Peut survenir à plusieurs reprises. Nous pouvons nous attendre à ce que la SD survienne souvent.
3. Occasionnelle	Susceptible de survenir à plusieurs reprises. Nous pouvons nous attendre à ce que la SD survienne à plusieurs reprises.
4. Rare	Susceptible de se produire à un moment donné du cycle de vie du système. Nous pouvons raisonnablement nous attendre à ce que la SD se produise.
5. Improbable	Peu susceptible de se produire mais possible. Nous pouvons supposer que la SD peut exceptionnellement se produire.
6. Invraisemblable	Extrêmement improbable. Nous pouvons supposer que la SD ne se produira pas.

Tableau 50 : Grille d'évaluation de la non-détection – cotation AMDEC

Détection	
Echelle	Traduction quantitative
4	Non détection
3	Visuelle
2	Détection manuelle : appareil de mesure ponctuelle
1	Détection automatique : détecteurs fixes automatisés, interlocks

Annexes

Annexe 2

Tableau 51 : Dangers des substances chimiques utilisées pour le décapage chimique

	Acide phosphorique	Acide chlorhydrique	Acide fluorosilicique	Soude caustique
Classe de risque	–Corrosif (C) : R34 Provoque des brûlures.	–Corrosif (C) : R34 Provoque des brûlures ; –Irritant (Xi) : R37 : Irritant pour les voies respiratoires.	–Corrosif (C) : R34 Provoque des brûlures.	–Corrosif (C) R35 provoque de graves brûlures.
Réactivité	–Corrosif ; –Le contact avec des substances métalliques peut libérer de l'hydrogène gazeux inflammable ; –Peut présenter des propriétés comburantes à des températures élevées.	–Très corrosif ; –Peut dégager des quantités importantes en cas de réactions incompatibles ; –Le contact avec les métaux génère de l'hydrogène gazeux inflammable ; –Réagit violemment avec les bases et dégage de la chaleur ; –En réaction avec des cyanures, dégage du gaz de cyanure toxique, en réaction avec des sulfures, dégage du gaz de sulfure d'hydrogène toxique ; –La décomposition thermique par oxydation génère des vapeurs de chlore toxiques et de l'hydrogène gazeux explosif.	–Le produit réagit avec de nombreux métaux pour dégager du gaz d'hydrogène, inflammable et explosif ; –Incompatible avec les comburants puissants, Verre, Combustibles, Substances basiques puissantes, les métaux ; –Les produits libérés au cours de la décomposition thermique sont toxiques et peuvent comprendre : fluorure d'hydrogène, du gaz hydrogène inflammable.	–Corrosif pour plusieurs métaux ; –Le contact avec des substances métalliques peut provoquer une corrosion et libérer de l'hydrogène gazeux très inflammable ; –Peut présenter des propriétés comburantes à des températures élevées.
Risque pour les personnes	–Toxicité aiguë –Corrosif pour les voies respiratoires ; –L'inhalation de vapeurs/fumées peut	–L'inhalation des vapeurs peut entraîner la mort dans certains cas ; –Brûlures chimiques au contact de la peau ; –Irritant pour le système digestif ;	–Les solutions et les brouillards avec un pH de 3 ou moins posent des questions significatives de santé ; –Peut être fatal s'il est inhalé ou avalé ;	–Corrosif pour les voies respiratoires ; –Provoque des brûlures chimiques graves au contact de la peau ;

Annexes

	<p>causer des difficultés respiratoires. (Œdème du poumon) ;</p> <p>–Provoque des brûlures au contact de la peau DL50 (Lapin, voie cutanée) : 2740 mg/kg ;</p> <p>– irritant pour les yeux</p>	–	<p>–Cause de sévères brûlures à la peau et aux yeux ;</p> <p>– Les vapeurs et les brouillards sont extrêmement irritants pour les yeux et les voies respiratoires ;</p> <p>– Peut se décomposer pour donner des gaz toxiques ;</p> <p>–Les contenus peuvent développer de la pression à la suite d'une exposition prolongée à la chaleur.</p>	<p>–Corrosif pour les yeux (rougeur, mauvaise vue) ;</p> <p>–Très irritant pour le système digestif.</p>
Pour l'environnement	<p>–Le produit cause une baisse considérable de la valeur du pH de l'eau et du sol ;</p> <p>–Le produit provoque une croissance non désirée des algues, CL50 (Poisson, 96 h) : 138 mg/l.</p>	<p>–L'acide chlorhydrique peut être très toxique pour la vie aquatique car il réduit le pH aqueux à des niveaux toxiques ;</p> <p>–La plupart des espèces aquatiques ne peuvent tolérer des pH inférieurs à 5,5 pendant de longues périodes de temps ;</p> <p>–La baisse du pH peut aussi libérer des métaux toxiques.</p>	<p>–Le produit peut être nuisible pour la vie aquatique. La toxicité est principalement associée au pH ;</p> <p>–Danger possible en cas d'infiltration des sources d'eau potable. Contamine les eaux domestiques et d'irrigation, les lacs, les étangs, les ruisseaux et les rivières.</p>	<p>–Le produit cause une hausse considérable de la valeur du pH de l'eau et du sol.</p>

Tableau 52 : Accidents industriels recensés

Type d'accident	Date	Déroulement	Conséquences
Incendie	04/05/2015	Un feu se déclare sur l'alimentation du redresseur d'un bain de décapage. Le personnel éteint le sinistre avant l'arrivée des pompiers.	2 employés évacués vers l'hôpital suite à l'inhalation de fumées.
Dégagement de fumée toxique	23/02/2015	Une fuite d'acide nitrique concentré à 58 % se produit au niveau d'une cuve soutenu par une armature métallique, elle-même protégée par une enveloppe en polyéthylène. Une première fuite a entraîné l'introduction d'acide entre l'armature	2 employés sont hospitalisés

Annexes

		<p>métallique et son enveloppe. Le contact de l'acide et de l'acier a généré une réaction exothermique. La montée en pression qui a suivi a provoqué la rupture brutale d'une soudure plastique de l'enveloppe et la projection d'acide.</p>	
Dégagement de vapeurs chlorées	18/06/2013	<p>L'événement se produit durant un transfert de déchets ; Des mesures révèlent l'absence de Cl₂ à l'extérieur du bâtiment. Un mélange accidentel de 200L d'acide chlorhydrique (HCl) à 10 %, 750 l d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 10 % et de persulfate de sodium dans la cuve est à l'origine de l'accident. A la suite de l'accident, l'exploitant modifie les procédures de transfert et traitement de produits chlorés.</p>	8 employés sont évacués et 2 d'entre eux, légèrement intoxiqués, sont hospitalisés pour la nuit.
Incendie	07/03/2012	<p>Un feu se déclare vers 7h30 dans une entreprise de 600 m² sur 2 niveaux abritant des baignoires d'acide chlorhydrique et de phosphatation au manganèse. Les bacs de traitement étaient sur rétention.</p>	Une employée est emmenée à l'hôpital se plaignant de nausées et maux de tête
Dégagement de vapeurs acides	11/11/2011	<p>L'acide trichloracétique attaque le PVC d'un réservoir d'acide nitrique par le produit déversé.</p>	4 salariés exposés aux vapeurs sont examinés par le médecin des secours.
Explosion suivie d'une formation d'un nuage toxique	29/04/2004	<p>Une cuve de traitement ayant contenu une solution de chlorite de sodium est vidangée et rincée. Selon la procédure, le responsable du laboratoire analyse un échantillon des eaux de rinçage, puis compte tenu des résultats (faible teneur en chlorite de sodium et pH = 3) les fait stocker dans une cuve de 5000 L contenant 1 600 L de baignoires usées acides. La cuve reste en l'état 30 min, puis 300 l d'acides usés supplémentaires sont versés.</p> <p>Une explosion survient dans la cuve de stockage 2 h plus tard, libérant un nuage de dioxyde de chlore.</p>	5 employés ont dû être hospitalisés immédiatement
Epanchage d'acide	08/08/2000	<p>Le transvasement d'un stockage fixe (20 m³) dans une citerne de stockage provisoire provoque l'épandage de 3 000 l d'acide chlorhydrique sur l'aire de dépotage. Ils rejoignent la rétention associée, située dans le local de traitement des eaux. Les émanations gazeuses envahissent les locaux par les portes restées ouvertes. La citerne routière utilisée n'était pas prévue pour recevoir des liquides corrosifs. Dès le début de l'opération, les raccords des flexibles se sont mis à fuir. Après le changement de flexibles, le clapet de fond de la citerne a lâché. Une alarme sur pH-mètre sera installée sur la rétention et un dispositif de brumisation équipera le RIA à mettre en place à proximité de l'aire de dépotage.</p>	25 employés évacués et sont placés en arrêt maladie pour 3 jours.

Annexe 3

Tableau 53 : APR

SS	ED	SD	ENS	Causes	Conséquences	P	G	C	Mesure de prévention	P'	Mesure de protection	G'	C'	Numéros du scénario
1	Robot extracteur	détérioration du support des ailettes	Chute des ailettes	*usure *corrosion	débordement/ éclaboussure des substances acide/base	2	3	23	Contrôle et maintenance du support	1	* double bac de rétention	2	12	R11
		Arrêt du robot	Blocage du carier à l'intérieur de l'un des bassins	* Défaillance du système automatique de levage du robot	* détérioration des pièces	2	2	22	Contrôle et maintenance du système automatique du robot	1	/	1	11	R12
2	Acide (H ₂ SiF ₆ + H ₃ PO ₄ + HCl)	Fuite	Déversement	Perforation ou fissure du bassin	*Pollution *Brulures *Corrosion des équipements métalliques	4	3	43	Mise en place des détecteurs de niveau Mise en place d'un bac de rétention	3	*Remplissage du bac de rétention par billet du trop-plein *Déclenchement des pompes pour évacuation vers la réserve des déchets	3	33	R21
			Réaction avec la base	*Perforation ou fissure du bassin *fuite de la base	Dégagement d'un flux thermique important	2	3	23	Mise en place des détecteurs de niveau Mise en place d'un bac de rétention	2	*Remplissage du bac de rétention par billet du trop plein	3	23	R22
			Contact avec les pièces métallique	*Perforation ou fissure du bassin *Présence des pièces dans le chemin de la fuite	*Corrosion *Dégagement de vapeurs inflammables	2	3	23	Mise en place des détecteurs de niveau Mise en place d'un bac de rétention *Bon emplacement des pièces métalliques	1	*Remplissage du bac de rétention par le biais du trop plein *Système d'aspiration de vapeurs	3	13	R23
		Surchauffe des solutions	Dégagement de vapeurs	*Défaillance dans le système de chauffage	*Inhalation des vapeurs toxiques * Corrosion du matériel	3	3	33	*Billes anti-évaporation *Système d'aspiration de vapeurs	2	*Système d'aspiration	3	23	R24
	Soude NaOH	Fuite	réaction avec l'acide	*Perforation ou fissure du bassin *fuite de l'acide	Dégagement d'un flux thermique important	2	4	23	*Mise en place des détecteurs de niveau *Mise en place d'un bac de rétention	2	*Remplissage du bac de rétention par billet du trop plein	3	23	R25

			Contact avec les pièces métallique	*Perforation ou fissure du bassin *Présence des pièces dans le chemin de la fuite	Dégagement de vapeurs inflammables	2	3	23	*Mise en place des détecteurs de niveau *Mise en place d'un bac de rétention *Bon emplacement des pièces métalliques	1	*Remplissage du bac de rétention par billet du trop plein	3	13	R26	
			Déversement	*Perforation ou fissuration du bassin	*Pollution *Brulures	2	3	23	*Mise en place des détecteurs de niveau *Mise en place d'un bac de rétention *Remplissage du bac de rétention par billet du trop plein	1	*Déclenchement des pompes pour évacuation vers la réserve des déchets	3	13	R27	
			Surchauffe des solutions	Dégagement de vapeurs	*Défaillance du système de régulation de température	3	2	32	/	3	Système d'aspiration de vapeurs	1	31	R28	
3	Thermoplongeurs	Surchauffe électrique	* Arc électrique	*détérioration des isolants *connexions usées	* Incendie *détérioration des parois du bac	3	3	33	*Contrôle et maintenance préventive du générateur d'onde	3	Extincteurs	2	32	R31	
4		Pompe pH métrique	Arrêt de la pompe pH métrique	*Absence de neutralisation de l'eau acidifiée	* Défaillance de la pompe pH métrique	2	2	22	*Contrôle et maintenance préventive de la pompe pH métrique	1	/	1	21	R41	
		Tour de lavage (Scrubber)	Accumulation de vapeurs acides	Bouchage des anneaux de Raschig	*Vapeurs concentrées en soude caustique *Défaillance de la maintenance préventive	*Perte de confinement * Pollution atmosphérique	3	3	33	Changement périodique des anneaux	2	/	3	23	R42
			défaillance du système de rinçage	Accumulation de gaz riche en acide	défaillance dans le système d'alimentation en eau	*Pollution *Dispersion d'un nuage acide	4	2	42	contrôle des composantes	4	Neutralisation des solutions usées par la pompe doseuse	1	41	R43
5	Système d'aspiration	Arrêt de la turbine	Échappement des vapeurs acides et basiques	Défaillance de la turbine	Formation des vapeurs toxiques	2	3	23	contrôle des composantes	2	/	3	23	R51	

6	bassin de rétention	surremplissage du bassin de rétention	débordement du bassin	défaillance de la pompe d'évacuation	Déversement des solutions acides ou basiques	3	4	34	*Détecteur de niveau *pompe d'évacuation automatique	1	Déclenchement des pompes pour évacuation vers la réserve des déchets	3	13	R61
7	Circuit de distribution des solutions	fuite	rupture de la tuyauterie	tremblement de terre / explosion périphérique	Formation de vapeurs acides	1	4	14	/	2	/	4	14	R71

Tableau 54 : AMDEC

SS	Composant	Fonction	Mode de défaillances	Causes	Effets	P	G	C'	D	C	Classification du risque
Stockage des produits	Pompe électrique	*Assurer le remplissage des bacs	Ne s'arrête pas	Blocage mécanique	*Déversement des solutions *Détérioration de la pompe	2	3	23	3	18	R1
	Pompes d'évacuation pneumatiques	*Vider le bac des déchets liquides	Rupture de la pompe	*Vibration *Choc mécanique	Déversement des solutions usées	3	3	33	3	27	R2
vidange des cuves	vanne de vidange	contrôler le débit de vidange	ouverture intempestive	*surpression *perturbation "coups de bélier" *usure *corrosion	diminution du niveau des liquides dans les cuves	2	3	23	3	18	R3
	trop plein	évacuer le surplus de liquide	obturation	accumulation des résidus de décapage au niveau du trop plein	débordement des solutions hors de la cuve de traitement diminution du niveau des solutions dans les cuves	2	3	23	3	18	R4
	pompe pneumatique	débiter les solutions	Arrêt intempestif	défaillance mécanique de la pompe	augmentation du temps de traitement	4	2	42	3	24	R5
Traitement des pièces (cuves de traitement)	Pompe de filtration	Filtrer la solution acide des particules métalliques	Mauvais filtrage	*circuit bouché *vieillessement *manque d'énergie *Colmatage partiel ou total	*Explosion de la pompe *Solution non régénérée *Mauvais traitement des pièces	3	2	32	3	18	R6
	Pompes d'évacuation	*Évacuer les surplus ou les déchets *Assurer la circulation de l'eau de rinçage	Arrêt intempestif	*vieillessement *manque d'énergie	*Perte de confinement *Surremplissage des bacs	4	4	44	2	32	R7
			Démarrage intempestif	*perturbations "coups de bélier" *Mauvais réglage *Défaut de commande	Manque des solutions dans leur bac de traitement	2	3	23	3	18	R8
	Cuve de rétention	Retenir le liquides	Fuite	*Perforation *Mauvaise commande	*Corrosion des équipements métalliques *Destruction des composants électriques	3	3	33	3	27	R9
Chauffage des solutions	thermoplongeurs	augmentation de la température des solutions	Surchauffe	*surcharge des conducteurs *court-circuit *détérioration des isolants	*importante évaporation des solutions *fusion des parois des cuves de traitement *déclenchement d'un feu au niveau des thermoplongeurs	4	3	43	2	24	R10
			Arrêt	*court-circuit *défaut de fabrication *manque d'énergie	*augmentation du temps de traitement	4	2	42	2	16	R11

	thermostat	réguler la température	Entrée erronée	*défaut de conception *mauvais réglage *connexion débranchée	*surchauffe des solutions acides et basiques *refroidissement des solutions	3	2	32	2	12	R12
			Arrêt	*blocage *défaillance structurelle	*augmentation du temps de traitement *non élimination des revêtements	2	2	22	2	8	R13
Nettoyage ultrason	Générateurs électriques	Alimenter le circuit	Court-circuit	*Isolants abimés	Arrêt phase nettoyage ultrason dans le process	2	3	23	1	6	R14
			Ne démarre pas	*Manque d'énergie	Mauvais traitement des pièces	1	2	12	3	6	R15
	Plaques d'émission des ondes ultrasons	émettre les ondes ultrasons	Pas d'émission d'ondes ultrasons	*Mauvaise connexion entre le générateur et les plaques *Mauvaise connexion entre la cuve et les plaques	Mauvais traitement des pièces	2	2	22	3	12	R16
système d'aspiration	turbine	aspirer les buées acides	ne tourne pas	*défaillance structurelle	corrosion du matériel métallique vapeurs acides non traitées	2	3	23	3	18	R17
			fonctionnement lent	*défaut de commande	corrosion du matériel métallique mauvais traitement des vapeurs	4	1	41	4	16	R18
Système de lavage des vapeurs	Arrosoirs	déverser l'eau à la tête de la colonne	Mauvais arrosage	*Vanne bloquée *orifices bouchées	vapeurs acides non traitées	4	2	42	4	32	R19
	pompe doseuse	Neutraliser les eaux riches en acide	Arrêt de la pompe	*défaillance mécanique *blocage	mauvais traitements des vapeurs acides mauvaise neutralisation des solutions	4	3	43	1	12	R20
	pH mètre	mesurer le pH des solutions en bas de la colonne	sortie erronée	*vieillessement *perturbation	Perturbe le fonctionnement de la pompe doseuse mauvaise neutralisation des solutions	3	3	33	2	18	R21