

VIVITRON

FR 9203713

Gestion INIS
Doc. enreg. le : 29/07/92
N° TRN :
Destination : I,I+D,D

CRN - VIV - 97

ACCIDENT SUR LE SYSTEME DE TRANSFERT DE GAZ

J.HEUGEL

OCTOBRE 1991

**CENTRE DE RECHERCHES NUCLEAIRES
STRASBOURG**

IN2P3
CNRS

UNIVERSITE
LOUIS PASTEUR

Le présent rapport est un document de travail
sur un thème qui a fait l'objet d'un
exposé de J. HEUGEL à la réunion du
Comité Technique VIV du 24 octobre 1991

ACCIDENT SUR LE SYSTEME DE TRANSFERT DE GAZ

LE CONTEXTE

LES FAITS

LES INVESTIGATIONS

LA REMISE EN ETAT

C.T. du 24 OCTOBRE 1991

LE CONTEXTE

LE SYSTEME DE GAZ

voir la note de G. Frick du 10 Sept.1991 en annexe

LES ESSAIS HT

- essais à pression réduite début Juillet
- ouverture de la machine le 12 Juillet
- après inspection et travaux (cf C.R. de J.M. Helleboid):
 - fermeture de la machine
 - transfert de SF6 jusqu'à 1,5 bar abs. le 30 juillet
 - mise en recirculation pour séchage

CIRCONSTANCES PRECEDANT L'ACCIDENT

- après 26 heures de recirculation en continu:
 - > le point de rosée évolue de - 40° à - 70° (mesure à la PA)
ce qui correspond à l'adsorbtion de 180 g d'eau dans les sécheurs,
- arrêt pendant une journée (coupure de courant le 1 Août)
- nouvelle journée de recirculation (pendant 9 heures)
 - > le point de rosée évolue de - 47° à - 65°
ce qui correspond à l'adsorbtion de 75 g d'eau dans les sécheurs,
- arrêt pendant deux jours (week end)
- transfert de SF6 jusqu'à 3 bar abs
- reprise de la recirculation en continu
 - > le point de rosée évolue seulement de - 41° à - 51° en 18 heures
ce qui correspond à l'adsorbtion de 234 g d'eau dans les sécheurs,
- **décision de mise en régénération des sécheurs.**

LES FAITS

L'INCIDENT

- enchaînement chronologique des opérations au matin du 7 Août
(cf. le rapport interne CK/JH 910814 en annexe)
- actions concertées
 - le jour même (cf. le rapport interne),
 - les jours suivants: démontage et examen des équipements.

LES CONSTATATIONS

- 1ère évidence: un liquide très corrosif et nauséabond s'est propagé dans les canalisations, allant des sécheurs vers le filtre à cartouche (environ 25 m en direction du Vivitron)
- 1ère question: au vu des 35 m de canalisation séparant le filtre des entrées de gaz dans le réservoir, le polluant liquide a-t-il pu atteindre le Vivitron?
- en dehors d'une tache près de l'orifice de gaz HE rien d'anormal n'apparaît à travers les hublots du réservoir
- dégâts sur l'installation:
 - le recirculateur
 - le filtre à cartouches
 - les sécheurs
 - les tuyauteries de liaison du circuit de recirculation
 - les tuyaux de liaison vers le réservoir Vivitron ??
 - les vannes d'isolement
 - l'appareil de mesure du point de rosée

PREMIERES CONCLUSIONS

L'incident est conséquent et peut être qualifié d'accident. A ce stade il y a:

DES HYPOTHESES

- une réaction chimique a été déclenchée dans l'alumine activée pas totalement refroidie,

- la réaction est sans doute liée:
 - à la présence d'eau et de SF6 à 3 bar abs.,
 - aux traces de produits de décomposition du SF6,
 - aux traces de mercure (restes de l'incident précédent) et d'hydrocarbures (fuites d'huile),
- l'échauffement anormal et très intense de l'enveloppe (brunissement de la peinture bleue) est dû à l'exothermie de la réaction (avec des doutes cependant);

DES CERTITUDES

- les sècheurs Chauméca sont devenus inutilisables,
- l'installation de transfert de gaz nécessite une sérieuse remise en état, elle ne peut être engagée sans l'aide d'une entreprise spécialisée,
- la poursuite des essais du générateur peut être sérieusement retardée,
- le Vivitron pressurisé à 3 bar abs. reste isolé du reste de l'installation, les hypothèses pessimistes ou optimistes sont permises,
- il est urgent de mesurer la pollution du gaz.

LES INVESTIGATIONS

ANALYSES

Ce travail a été réalisé grâce à la collaboration de:

- *John Mac-Cordick (Laboratoire de Chimie Nucléaire du CRN),*
- *Chathan Cooke (HVRL, MIT, Cambridge, Mass. USA), partiellement,*
- *plusieurs Laboratoires cités dans ce qui suit,*
- *et du groupe Vivitron.*

DU LIQUIDE (filtre à cartouches) ET DES BOUES (tuyauteries)

- *mesure du PH (inférieur à 1, signature d'un acide fort),*
 - *analyse chimique qualitative (cf. document de J. Mac-Cordick en annexe),*
 - *analyse par activation neutronique.(cf. les résultats en annexe),*
- collaboration de A. Stampfler, Service du Réacteur Nucléaire du CRN.*

DU GAZ (réservoir Vivitron)

- *mesure du point de rosée (méthode du miroir à la PA):*
 - *1er point à - 35°*
 - *2eme point (le miroir se couvre entièrement de buée) à -45°*
 - *le PH de la buée est de 1,*
- *essai d'hydrolyse dans de l'eau déionisée:*
 - *pas de résultat avec un faible débit de SF6,*
 - *un barbotage avec une grande quantité de gaz est nécessaire mais avec un risque de pollution ---> arrêt de l'expérience,*
 - *a permis de mettre au point le procédé du barbotage avec calibration de la vanne de dosage,*
- *essai de précipitation dans de la soude caustique (sans résultat pour les raisons déjà citées),*
- *essai de précipitation dans du gluconate de calcium (cf. document de J. Mac-Cordick en annexe)*
- *analyse au spectrophotomètre à infrarouge:*
 - *tentative de comparaison d'un échantillon de gaz pollué et de gaz pur,*
 - *tentative de mesure de la concentration en eau dans un échantillon de gaz pur (introduction d'une quantité connue d'eau),*
 - *méthode arrêtée sans résultat,*

collaboration de A. Slaoui, Laboratoire PHASE du CRN;

- analyse par RMN (cf. les résultats en annexe),
collaboration de R. Graff , Service de RMN de l'Institut de Chimie, ULP, Strasbourg;
- analyse au spectromètre de masse (cf. résultats en annexe),
collaboration de P. Wehrung et M.C. Schweigert, Laboratoire de Géochimie Organique, ULP, Strasbourg;
- essai de dépollution avec une colonne d'alumine activée;
- essai d'attaque à chaud de différents matériaux simulant le Vivitron par du gaz pollué;
- essai envisagé d'analyse par chromatographie en phase gazeuse,
collaboration de M. Libs, Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, ULP, Strasbourg;

LES AUTRES INVESTIGATIONS

- réflexions générales concernant notre installation et sa mise en service
 - le projet J.C. Oberlin,
 - les consultations,
 - l'installation,
 - les difficultés,
- pertes de charge dans l'installation - calcul des débits dans les sécheurs
 - bilan des pertes de charge mesurées et estimées (cf. document de G. Frick en annexe),
 - vérification des pertes de charge par le calcul, détermination des débits dans les sécheurs (cf. document de G. Gaudiot en annexe),
- réflexions particulières liées au fonctionnement des sécheurs
 - l'expérience de nos précédentes installations,
 - l'anomalie des débits d'air et des températures de régénération,
- consultation des fournisseurs (démarches de G. Frick):
 - Qiri
 - Kalichemie-Solvay
 - Chauméca
 - Rhône-Poulenc Chimie
- information des collègues utilisant des installations similaires,
- informations sur les propriétés chimiques relevées dans la littérature:
 - processus des réactions de décomposition du SF₆ sous l'action de décharges électriques (cf document en annexe),

("Etude des diélectriques gazeux", G. Keib et G. Wind, *Rev. Gén. Electr.* 1969, t. 78, n° 1)

("Identification et études de quelques propriétés des composés résultant de la décomposition du SF6 sous l'effet de l'arc électrique dans les disjoncteurs", C. Boudène et al., *Rev. Gén. Electr.* 1974, N° spécial Juin)

- décomposition du SF6 sous l'action de la température,

("Breakdown in circuit breakers", J. Kopainsky, *K. Ragaller Edit., Plenum Press*)

("Composition and properties of a sulphur hexafluoride arc plasma", P. Swarbrick, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1967, Vol. 18)

- chimie des produits de décomposition du SF6,

("Adv. in Inorg. Chem. - Radiochem.", G.H. Cady, Vol. 2 1960 p.105-148)

- le SF6 est réputé stable jusqu'à 500°, mais en présence de certains matériaux (différents métaux et plastiques), cette stabilité est fortement réduite: à partir de 150° notamment, l'acier et l'acier au silicium déclenchent lentement la décomposition,

("Sulfur Hexafluoride", *Tech. Bull. TB85602*, Allied Chemical Corp.),

("Data Sheet for Sulfur Hexafluoride", Imperial Chemical Industries LD)

("Ion-molecule Reaction in a SF6/H2O Mixture. Temperature Effects",

G.V. Karachevtsev et al, *Sov. J. Chem. Phys.*, Vol 3(5), 1985);

- des études sur la tenue dans le temps des organes de contact électrique ont montré une forte détérioration des résultats:

 - à partir de 170° C

 - en présence d'air à partir d'une pression partielle de 1%

("Etude des diélectriques gazeux", G. Keib et G. Wind, *Rev. Gén. Electr.* 1969, t. 78, n° 1)

- mesures récentes au laboratoire:

- l'altération de la peinture de l'enveloppe des sècheurs Chauméca

(brunissement) intervient vers 230°, sa décomposition vers 380°C;

- un grand gradient de température existe sur les sècheurs du MP pendant la régénération: entre la zone centrale du lit d'alumine à 200° et la paroi extérieure de l'enveloppe, Δt est proche de 150° C à la PA

- la tension de vapeur du SF6 à 20° C est de 21 bar;

quand tout le SF6 du Vivitron est dans les réservoirs de stockage la pression mesurée est de 24 bar à 20° C;

---> la pression partielle de l'air est donc de 12,5% de la pression totale.

CONCLUSIONS

LE SYSTEME DE SECHAGE

- les deux tours de séchage Chauméca (2x150 m³/h), sont conçues pour fonctionner en alternance et doivent être régénérées fréquemment (type de séchage industriel de l'air comprimé),
- le montage au Vivitron:
 - prévoyait l'utilisation simultanée des deux tours pour le séchage et pour la régénération,
 - le débit d'air de régénération était notoirement insuffisant (50 m³/h sous 5 bar sont préconisés par colonne) de sorte que la température mesurée dans la partie haute de la colonne pendant la régénération n'a jamais dépassé 60° (le flux de régénération est dirigé de bas en haut),
- le principe même de la régénération avec une résistance chauffante intégrée à la colonne de séchage est reconnu inadéquat pour notre application,
- en conséquence:
 - *le cycle de régénération ne pouvait pas totalement éliminer l'humidité et les produits de décomposition,*
 - *la surchauffe du coeur des sécheurs (flux d'air insuffisant) pouvait favoriser le déplacement de la vapeur d'eau pour hydrolyser les produits de décomposition du SF₆ dans les parties froides,*
 - *ceux-ci à leur tour pouvaient attaquer les parties métalliques sensibles, en particulier le filtre d'entrée et la partie basse de la résistance chauffante (dans une cuvette),*
 - *des traces de liquide corrosif ont pu migrer vers le filtre à cartouche au début des cycles de séchage (en juin) bien avant l'incident (traces profondes de corrosion);*

LA REACTION

- les zones les plus chaudes de l'alumine pouvaient être à une forte température (de toute façon > 230° C)
- des réactions chimiques mettant en jeu l'eau, les produits de décomposition déplacés mais non évacués des sécheurs, le SF₆ sous pression et l'oxygène de l'air dans un lit d'alumine chaude (catalyseur) peuvent être confirmées,

- il est probable q'une petite fraction seulement du SF6 admise dans les sécheurs a été décomposée ;
 - les produits de réaction sont liquides (acide sulfureux et sulfurique), gazeux (fluorures inférieurs de soufre, oxyfluorures de soufre, anhydride sulfureux, acide fluorhydrique, fluor libre) et solides (sulfures, fluorures);
- > en annexe sont présentés:
- un résumé des réactions de décomposition avec réactions secondaires et réactions d'accompagnement ,
 - une proposition de scénario pour essayer de mettre en lumière les phénomènes qui ont convergé vers l'accident.

POLLUTION DU VIVITRON

- l'analyse spectrographique du SF6 du réservoir comparée à celle du gaz "pur" prélevé dans la ligne de livraison révèle la présence de plusieurs polluants avec des concentrations estimées inférieures à 10 PPM:
 - ce sont principalement: F2, SO2, SO F4
 - les fluorures classiques : SO F2, SO2 F2, sont absents puisque sans doute hydrolysés (ou en trop faibles quantités),
- les nombreux métaux présents dans la pollution en amont du réservoir (analyses par activation) sont certainement la signature des sulfates métalliques et sans doute aussi des fluorures métalliques (signalés avec les réactions d'accompagnement), leur présence ne peut être exclue,
- la quantité de fluor libre présente a pu être confirmée et estimée à 9 PPM,
- l'humidité dans le Vivitron (environ 470 PPM) ne peut semble-t-il pas intervenir chimiquement pour hydrolyser les polluants présents, ce qui est tout à fait rassurant vis à vis des attaques éventuelles des composants utilisés.

REMISE EN ETAT

DEMONTAGE ET NETTOYAGE

- recirculateur
- filtre à cartouches
- tuyauterie de liaison et vannes du circuit de séchage

REPLACEMENT DES SECHEURS

- les sècheurs Chauméca (capacité en alumine activée de 320 kg par unité) sont réutilisables moyennant des transformations conséquentes:
 - augmentation du diamètre des vannes (réduction des pertes de charge),
 - remplacement de l'équipement de régénération intégré par un équipement à soufflerie d'air chaud externe,
 - contrôle des températures de régénération et protection de surchauffe
- >>*cette solution:*
- *préserve la capacité de séchage,*
 - *présente deux inconvénients majeurs: son prix et son délai,*
- l'utilisation des sècheurs (deux unités) du MP est proposée:
 - leur capacité en alumine est réduite (136 kg/unité),
 - un débit de 100 m³/h par unité est possible en toute sécurité et efficacité,
 - leur utilisation est bien connue et a donné satisfaction pendant 20 ans,
 - ils sont immédiatement disponibles moyennant le transfert au Vivitron et le raccordement au système .

REMISE EN SERVICE

OPERATIONS EFFECTUEES

- remontage des équipements et tubulures,
- détection et suppression des fuites,
- remplissage des sècheurs avec l'alumine activée,

- premier cycle de régénération des sècheurs:
l'opération normalement automatique, a été surveillée pour vérifier les températures et ajuster les thermostats selon les prescriptions du fournisseur (HVEE)
- dépollution du gaz et séchage: le recyclage a nécessité 32 heures (cf la variation de l'humidité donnée en annexe),
- transfert du SF6 vers les réservoirs de stockage,
- double purges à l'air sec avant l'ouverture du réservoir,
- ventilation pendant 24 heures avec le système de conditionnement d'air (les reprises d'air sont débranchées du réservoir et le système d'extraction de la salle est en marche).

>>DERNIERES OPERATIONS ENVISAGEES

- déplacement du filtre à cartouches pour inspection de la tubulure de liaison vers les extrémités du réservoir Vivitron,
- si une pollution se confirme il faut envisager un démontage/nettoyage avec l'aide d'une entreprise extérieure (une telle intervention pourrait se faire parallèlement à la dépollution du Vivitron),
- inspection éventuelle du recirculateur (vérification des fuites d'huile),
- nouvelle régénération des sècheurs.

BILAN PROVISOIRE (hors dépollution du Vivitron)

- EN TEMPS	onze semaines de travaux (= arrêt des essais HT)
- FINANCIER	environ 150 kF

TOTAL	globalement négatif

-----> conséquences difficiles à estimer à l'intérieur (du Laboratoire)
à l'extérieur ?

G. FRICK

10 SEPTEMBRE 1991

NOTE SUR L'ACCIDENT SURVENU EN AOÛT 91 AU SECHEUR SF6CHRONOLOGIE

- Système de transfert de gaz, rapport CRN-VIV-59 (voir schéma descriptif)
- Recirculateur du gaz SF6 (note descriptive du 7.2.90)
- Marché avec Quiri, signé le 12.4.88
 - pompe Hibon commandée le 2.03.88
 - livrée le 31.05.88
 - sécheur Chauméca commandé le 8.03.88
 - livré en avril 88
- Le circuit est essayé par Quiri en été 89
 - avec de l'air
 - trouvé satisfaisant pour les besoins du marché
- Le Vivitron est rempli de gaz en novembre 90 pour la première fois
- Le circuit est essayé et ne fonctionne pas
 - la pompe Hibon fait disjoncter
- Quiri et Hibon consultés sans résultats
- Quiri fait des mesures à 900 m³/h le 10.1.91
 - ces mesures se révèlent sans valeur étant donné que la membrane de sécurité faisant by-pass était détruite
- La campagne d'essai haute tension du Vivitron est entamée malgré l'humidité relative du gaz (> 100 ppm volume) et l'absence de recirculateur.

- Aucun travail n'est possible sur le recirculateur faute de pouvoir l'isoler.
- Les travaux de mise en place de vannes et remplacement de la feuille par une soupape sont effectués en février 91.

- Mise en marche du recirculateur avec SF6, fait disjoncter, trop de pertes de charges.
- Modification de la vitesse de rotation de Hibon, le débit passe de 900 à 450 m³/h.
- Le mercure du manomètre Quiri pénètre dans le recirculateur.
- Fonctionnement acceptable à 1 bar absolu et 4,4 bars absolus, juin 91.
- Consultation d'experts : Kalichemie, Hibon, Quiri.

CRN - VIVITRON

CK/JH - 910814

INCIDENT DU 7 AOUT 1991 SUR LE CIRCUIT DE RECIRCULATION DU GAZ

- fait suite à l'opération de régénération des deux colonnes de sécheurs engagée le 6 Août, le Vivitron étant pressurisé à 3 bar abs.,
- le système de ventilation est en marche et le restera durant toute la durée de l'incident,

Enchaînement chronologique des opérations au matin du 7 Août 1991:

- vérification du temps de régénération de chacune des colonnes de séchage,
- mise en recirculation du gaz sans séchage avec contrôle du point de rosée (mesuré à -49°C),
- pompage primaire sur les deux sécheurs (avec piège à azote L) pendant 1 heure environ,
- mise sous pression SF6 de la colonne 2 puis 1 (admission du gaz de recirculation par les vannes en partie basse),
- le manipulateur ressent un échauffement des colonnes de séchage,
- examen de la température T2 au pupitre de contrôle (elle est supérieure à 30°C et est en augmentation),
- contrôle de la circulation de l'eau de l'échangeur (pas de débit demandé par la régulation),
- examen du point de rosée mesuré avec un appareil Shaw branché sur une vanne en partie basse du réservoir filtre de gaz à l'entrée du Vivitron (forte détérioration de la mesure),
- contrôle du débit du gaz par la fuite,
- essai de réglage du débit de fuite, un liquide gicle par le tube d'évacuation,
- débranchement de l'appareil de mesure de la prise de gaz,
- essai de purge par cette évacuation dans un bac plastique trouvé à proximité, un demi litre environ de liquide bleu/vert nauséabond et huileux est dégagé,
- retour aux colonnes de sécheurs, dégagement anormal de chaleur, l'environnement semble trouble (air chaud, peinture brûlée de l'enveloppe?),
- fermeture des vannes d'admission de SF6, suivi d'une augmentation de la pression (3 à 4 bar abs) dans les deux colonnes,
- réouverture des vannes d'admission pour faire chuter la pression,
- arrêt du recirculateur,
- fermeture des vannes du sécheur et de toutes les vannes du circuit de gaz,

Action concertée le même jour

- évacuation du gaz du système de recirculation sauf des colonnes de séchage qui se sont vidées entre temps,
- refroidissement extérieur des colonnes de séchage à l'air comprimé,
- débranchement des éléments chauffants du sécheur et mise en circulation de l'air de régénération dans les colonnes (circuit de régénération sans chauffage),

ANALYSE QUALITATIVE DU LIQUIDE PRELEVE DANS LE FILTRE

(par J. MAC-CORDICK)

Liquide bleu-verdâtre prélevé des conduits
de séchage du Vivifrom - Août 1991.

L'analyse qualitative met en évidence une
forte acidité de la phase aqueuse (pH \approx 1)
La présence de plusieurs espèces ioniques en
solution est indiquée :

SO_4^{2-} : par précipitation avec Ba^{2+}
- présent en forte concentration

Fe^{3+} : par précipitation avec NH_4OH .
Vérification: par remise en solution à
pH \approx 4-6 et addition du produit
mycobactérien mycobactine-S (sidérophore).
→ coloration rouge de ferimyobactine
(réaction extrêmement sensible).

Ni^{2+} : indiqué en quantité plus faible
par précipitation avec NH_4OH
- en excès de NH_4OH , $\rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{++}$
bleu

ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

(par le SERVICE DU REACTEUR NUCLEAIRE)

ECHANTILLONS (préparés par J. Mac-Cordick)

- ECH n° 1 : suspension liquide initiale (acide)
prélevée dans le filtre à cartouche,
- ECH n° 2 : solide de corrosion
prélevé dans les tuyaux inox entre sécheur et filtre,
- ECH n° 2A : solution aqueuse de ECH. n° 2
filtrée bactériologiquement.

RESULTATS DE L'ACTIVATION

Les teneurs indiquées sont des valeurs approchées après une activation courte.

- ECH n° 1	Manganèse	(Mn55 ---> Mn56)	de 90 à 170 PPM
	Vanadium	(V51 ---> V52)	de 130 à 180 PPM
	Aluminium	(Al27 ---> Al28)	env. 520 PPM
	Fluor	(F19 ---> F20)	env. 420 PPM
	Soufre	(S36 ---> S37)	> 2. 10 ⁵ PPM
	Chrome	(Cr50 ---> Cr51)	présent
ECH n° 2	Manganèse		env. 3000 PPM
	Vanadium		env. 200 PPM
	Aluminium		env. 70 000 PPM
	Fluor		présent
ECH n° 2A	Manganèse		env 160 PPM
	Vanadium		8 PPM
	Aluminium		120 PPM
	Fluor		env. 200 PPM
	Soufre		présent

RESULTATS COMPLEMENTAIRES

- ECH. n°3 : pâte grise prélevée sur papier
(intérieur réservoir au niveau de l'entrée de gaz HE)
présence : Titane
 Manganèse
 Aluminium
 Vanadium
 Soufre

- ECH. n°3A : solution de ECH. n°3 (filtrée sur membrane de 0,2 µm)
présence : Titane
 Manganèse
 Aluminium
 Vanadium

- ECH. n°4 : dépôt solide prélevé sur l'électrode face à l'entrée de gaz HE
 Aluminium 9200 PPM
 Cuivre 500 PPM
 Fluor 900 PPM
 Manganèse 2200 PPM
 Titane 2200 PPM
 Vanadium 100 PPM

- ECH. n°4A : solution de ECH. n°4
 Aluminium 6 PPM
 Manganèse 50 PPM
 Vanadium 5 PPM

- ECH. n°5 : particules solides prélevées dans le filtre à cartouches
 Aluminium 1200 PPM
 Cuivre 1900 PPM
 Fluor 4600 PPM
 Manganèse 10 000 PPM
 Soufre 630 000 PPM
 Titane 10 000 PPM
 Vanadium 1000 PPM

DOSAGE DU FLUOR LIBRE

(par J. MAC-CORDICK)

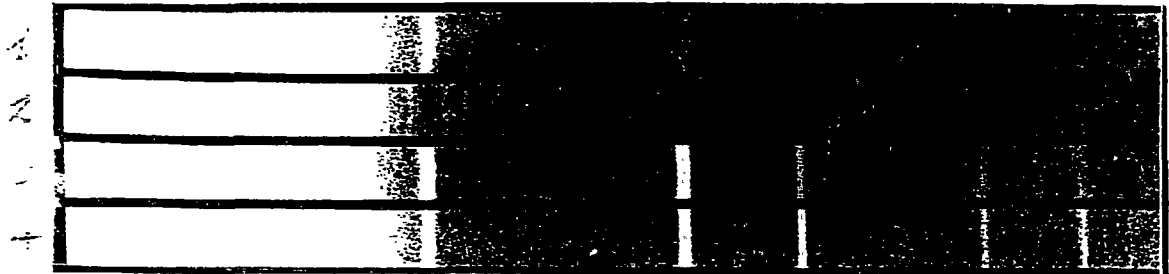


Diagramme de diffraction aux rayons X ($\lambda_{Cu K\alpha_1} = 1,5405 \text{ \AA}$);
Photographie Guinier-De Wolf à quadruple focalisation.

- 1 - Précipité de herbôtage, gaz Vivitron \rightarrow sol'n gluconate de Ca
- 2 - Gluconate de calcium de commerce
- 3 - Produit de réaction, Ca-gluconate / HF, en sol'n aqueuse
- 4 - CaF_2 de commerce, produit de référence.

Conclusion: le produit #1 est identifié comme CaF_2 , en absence de contaminants visibles.

Pesée: 5,8 mg; \rightarrow 2,82 mg F.

Tirage de 50,0 l de gaz Vivitron (SF_6 + imp.);
à 20°C, la masse correspondante est de:
(293K)

$$\frac{50}{22,4} \times \frac{273}{293} \times 146,05 = 303,75 \text{ g } SF_6$$

\rightarrow 2,82 mg F pour $303,75 \times 10^3$ mg SF_6

* \Rightarrow 9 ppm de F, si la réaction est quantitative
(Sinon, la teneur serait ≥ 9 ppm F*)

ANALYSE PAR RMN

(par le SERVICE DE RMN ,INSTITUT DE CHIMIE de l'ULP)

PREPARATION DE L'ECHANTILLON (par J. Mac-Cordick)

- sublimation du gaz (à température inférieure à - 63,8° C) -----> solide,
- liquéfaction (à température supérieure à - 50,8° C),
- transport de l'échantillon dans de la neige carbonique.

SPECTRE DE RMN (analyse à - 40° C)**RESULTATS DE LA LITTERATURE**

Déplacements chimiques connus (dus à F19 par rapport à CF3 COOH):

SF4	- 195,	SF6	- 127,	SO3 F2	- 307,5
SOF4	- 165,	SOF6	- 251,	S2 O6 F2	- 115,
HF	+118				

SPECTRE DU SF6 POLLUE (cf spectre en annexe)

- ne montre que les pics de SF6 dus aux isotopes du soufre

S32

S33 (pics 1, 2, 5, 6) représentent 1,3%

S34 (pic 4) représente 6,3%

- il n'y a absolument pas trace de de HF (déplacement opposé à SF6)

27/8/1

ACCIDENT SFG


ANNEXE

120071

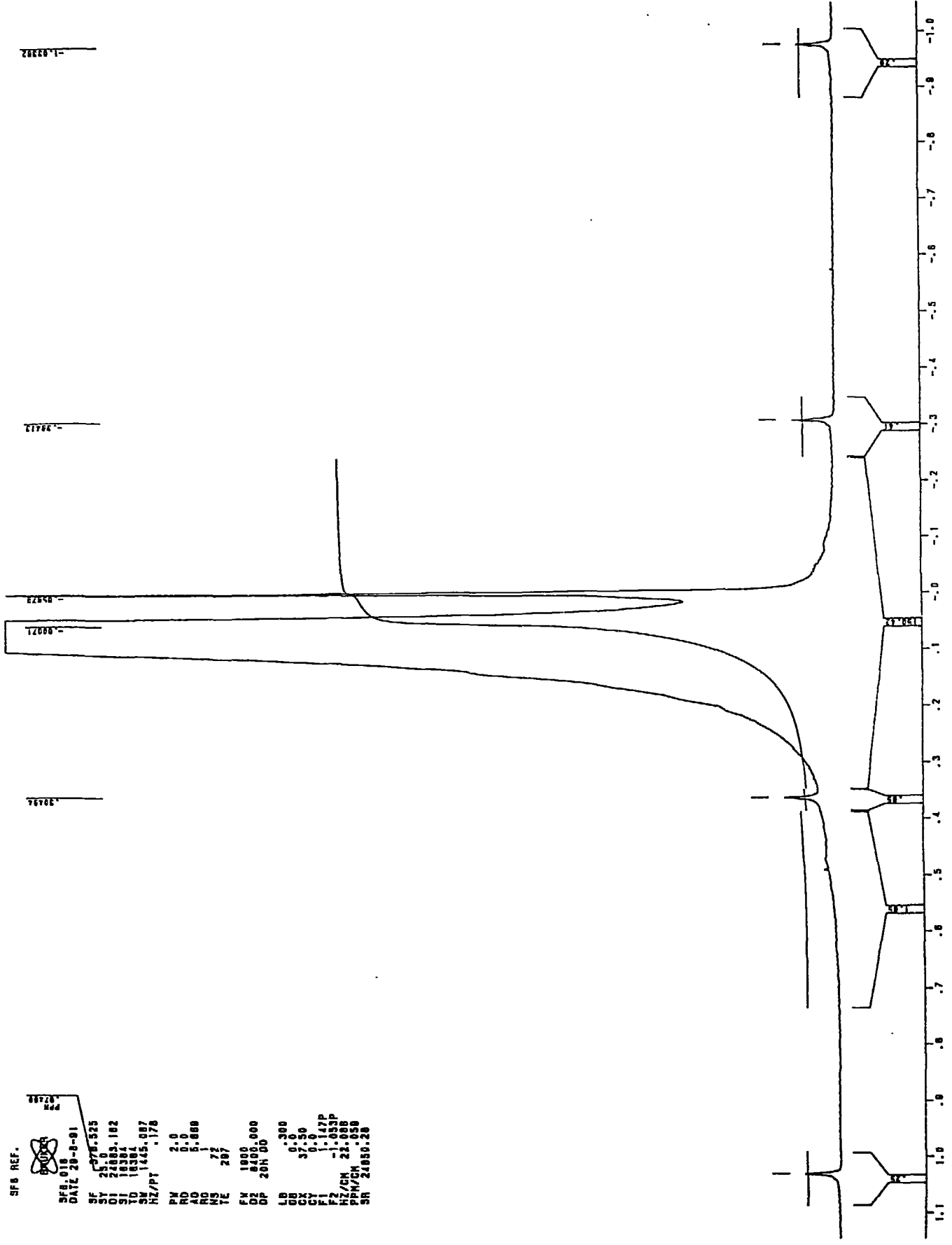
120072

120073

120074

SFG REF. 

SFG 018
 DATE 28-8-91
 SY 078525
 OI 2485.182
 SI 18384
 TD 18384
 SW 1445.087
 HZ/PT .178
 PM 2.0
 RD 0.0
 RD 0.688
 RD 77
 WZ 287
 FM 1800
 DZ 8400.000
 DP 20H DD
 LB .300
 CR 0.0
 CY 37.50
 F1 0.0
 F2 1.147P
 HZ/CM -1.033P
 PPM/CM 22.088
 SR 24850.28



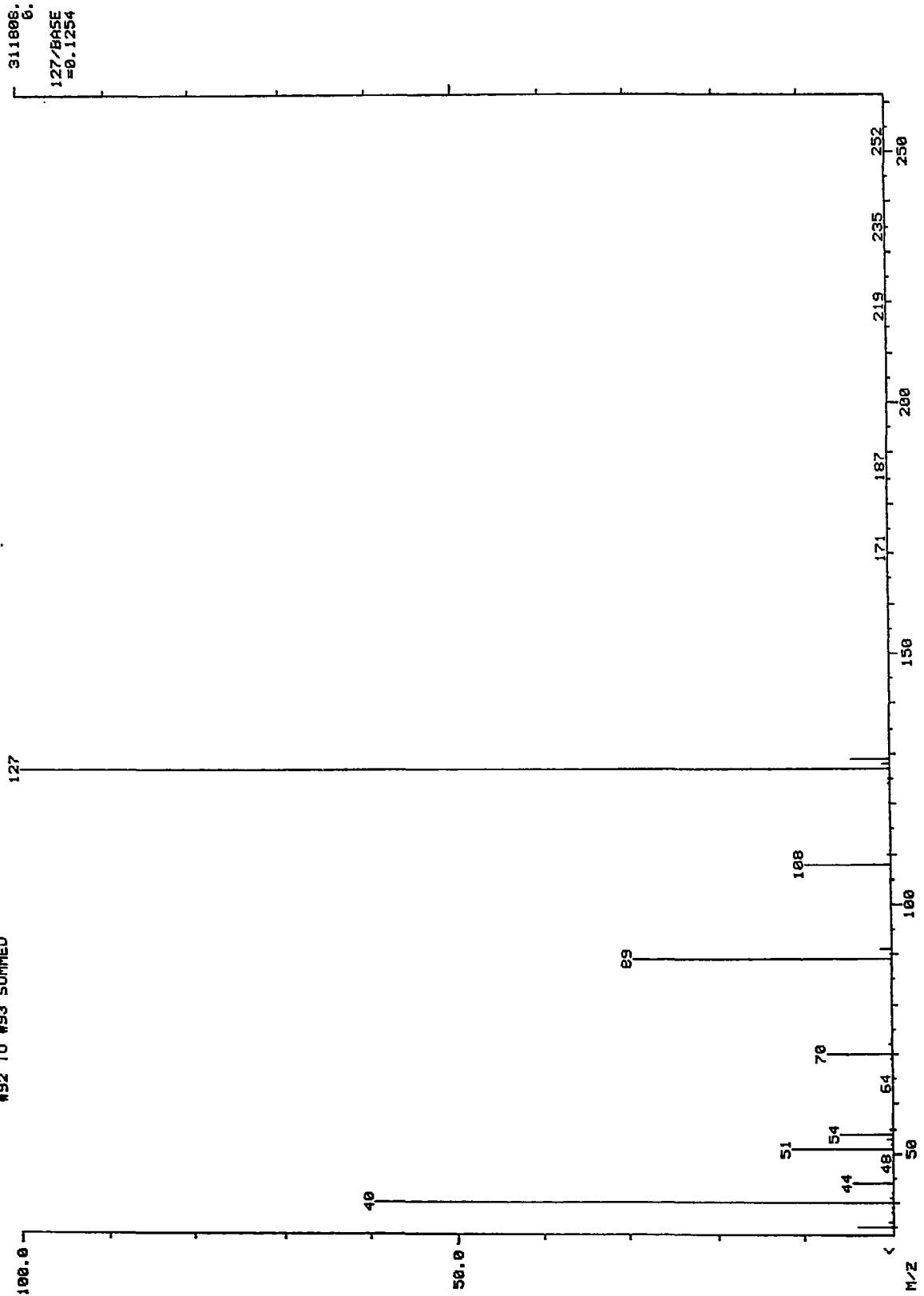
LNSF6

13/9/91

BASE M/Z: 29
RIC: 5054460.

DATA: 456MCS91 #92
CALL: CAL060691 #3

MASS SPECTRUM
09/13/91 14:52:00 + 2:05
SAMPLE: LN SF6
COND: 1150.48
TEMP: 48.00 DEC. C
#92 TO #93 SUMMED



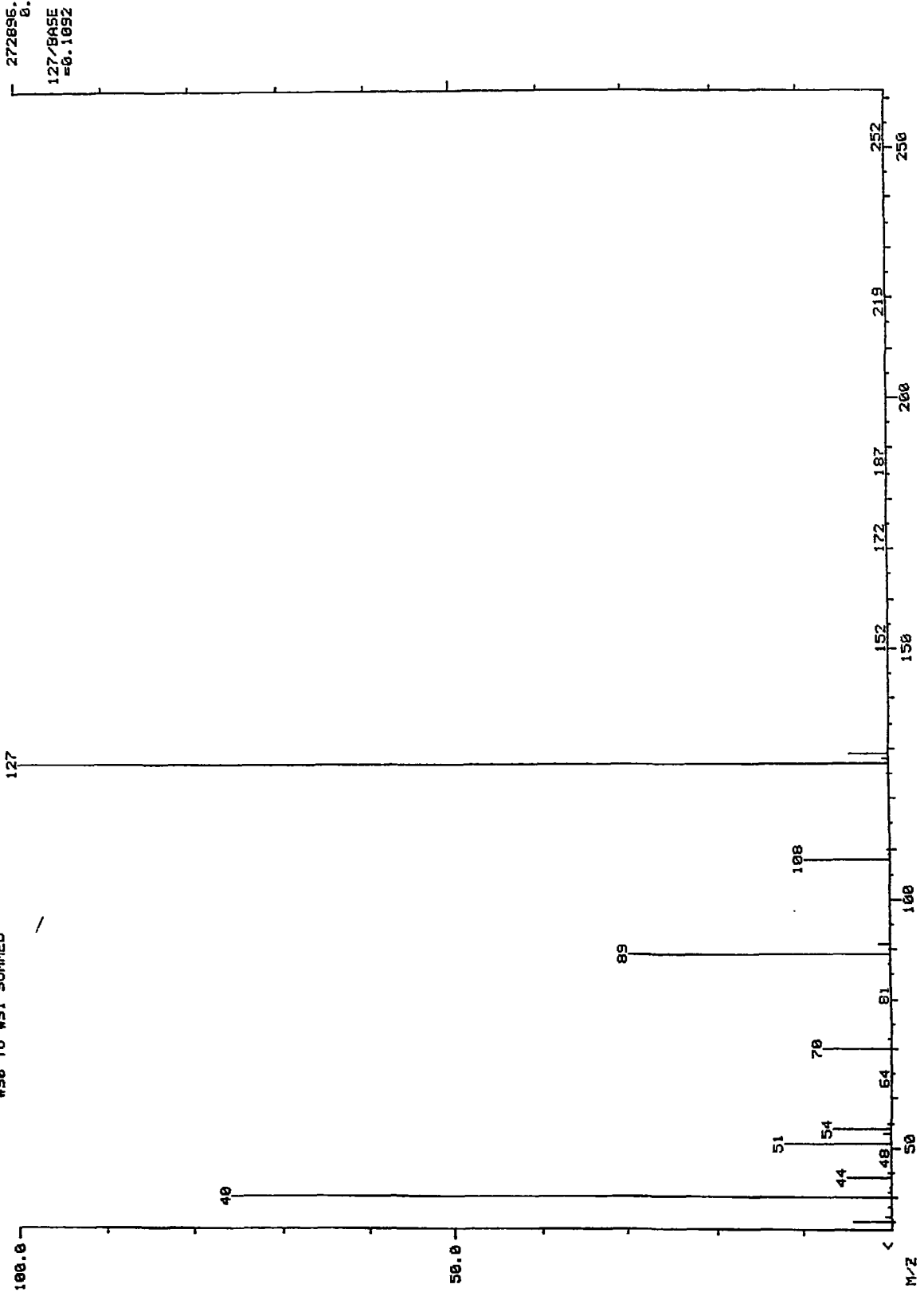
1

13/9/91 TKSF6

BASE M/Z: 25
RIC: 5103620.

DATA: 468MCS91 #90
CALI: CAL060691 #3

MASS SPECTRUM
09/13/91 15:31:00 + 2102
SAMPLE: TK SF6
CONDS: 1 ISO 40
TEMP: 40 DEG. C
#90 TO #91 SUMMED

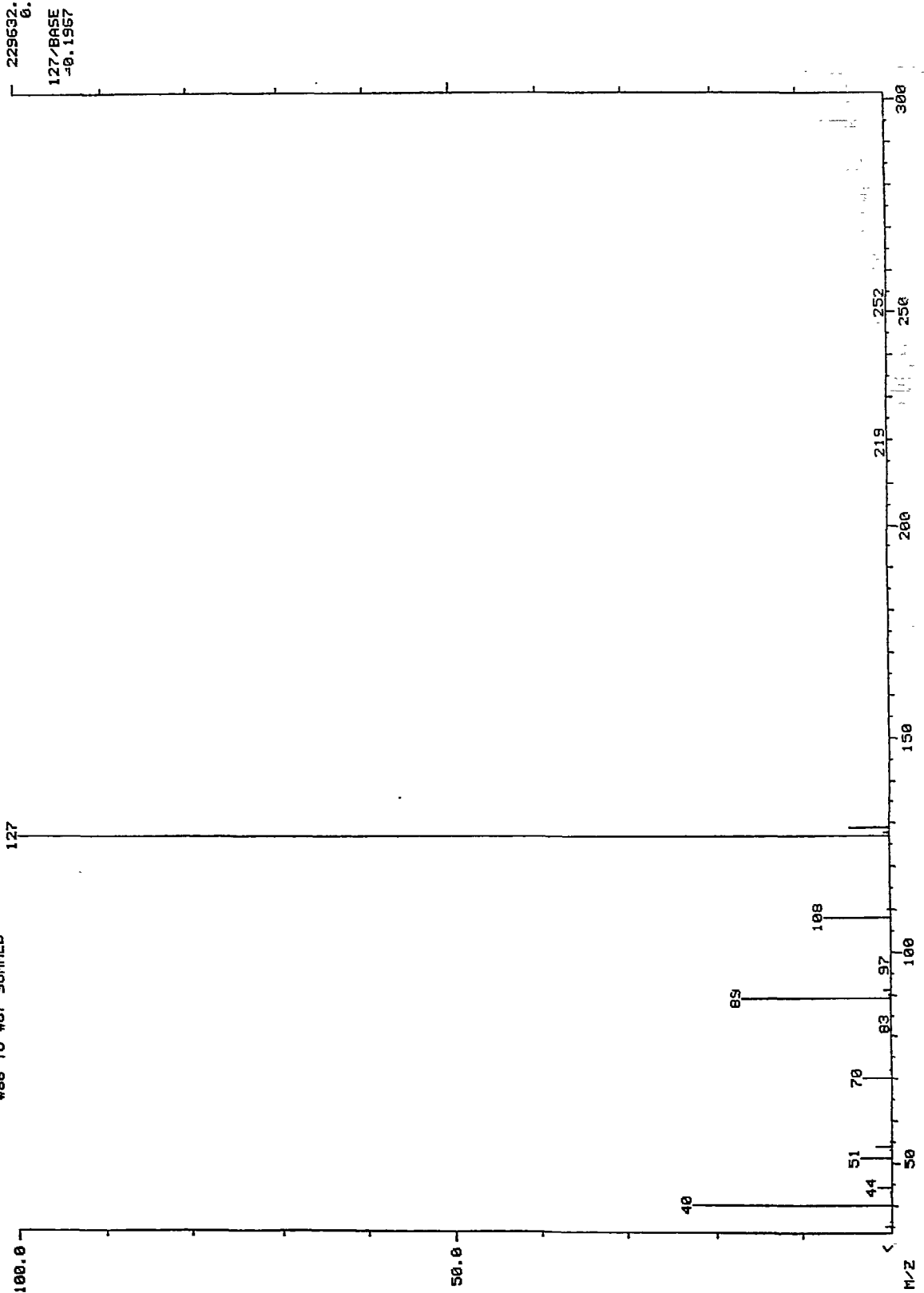


05/16/88 PUG SFC

DATA: 470MCS91 #86
CALL: CAL060691 #3

BASE M/Z: 25
PIC: 3096580.

MASS SPECTRUM
09/13/91 16:17:00 + 1:57
SAMPLE: PU 3 SFC
CONDS: 150 40
TEMP: 40 DEG C
#86 TO #87 SUMMED



6

EVALUATION DES PERTES DE CHARGE (G. Frieh)

1) Dans les conditions suivantes : 450 m³/h à 1 bar

Les valeurs indiquées sont soit mesurées, soit calculées.

filtre	12,5	mb
refroidisseur	1,5	
tuyaux	54	
sécheur	280	mbar
autres	32	

	380	mbar
silencieux	20	

Hibon	400	mbar

2) Dans les conditions suivantes : 450 m³/h dont 272 m³/h dans sécheur
et 178 m³/h dans by-pass à 4,4 bars

filtre	55
refroidisseur	7
sécheur	449
tuyaux	238
autres	141

	890
silencieux	88

	978

Par conception on ne peut pas dépasser 1000 mbar entre entrée et sortie de Hibon.

Nous estimons que la perte de charge de 280 mbar à 1 bar ou 449 mbar à 4,4 bar était anormale. Fait signalé à Quiri.

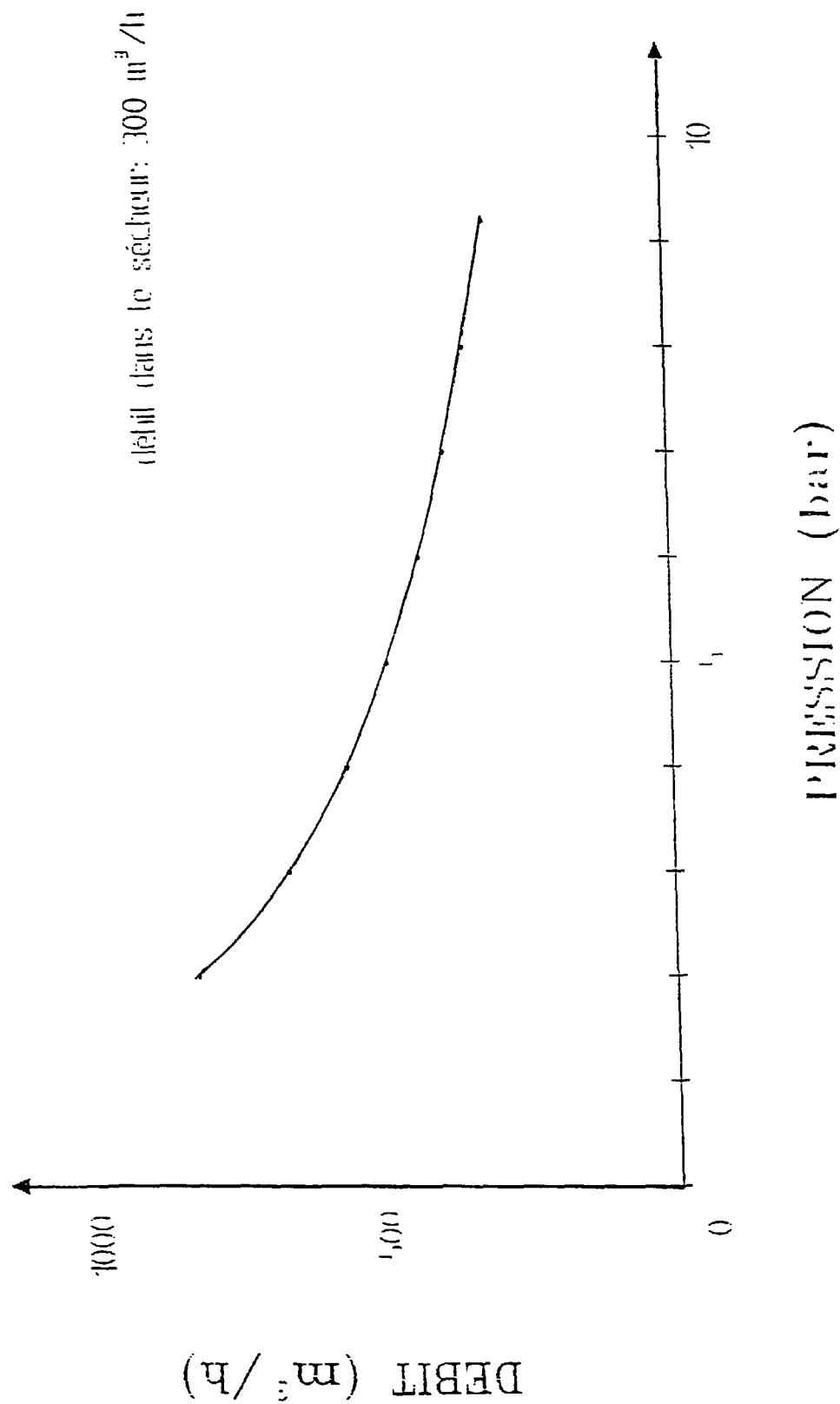
Rhône Poulenc donne des moyens de calculer la perte de charge due à l'alumine seule.

Ce calcul donne pour 150 m³/h à 1 bar

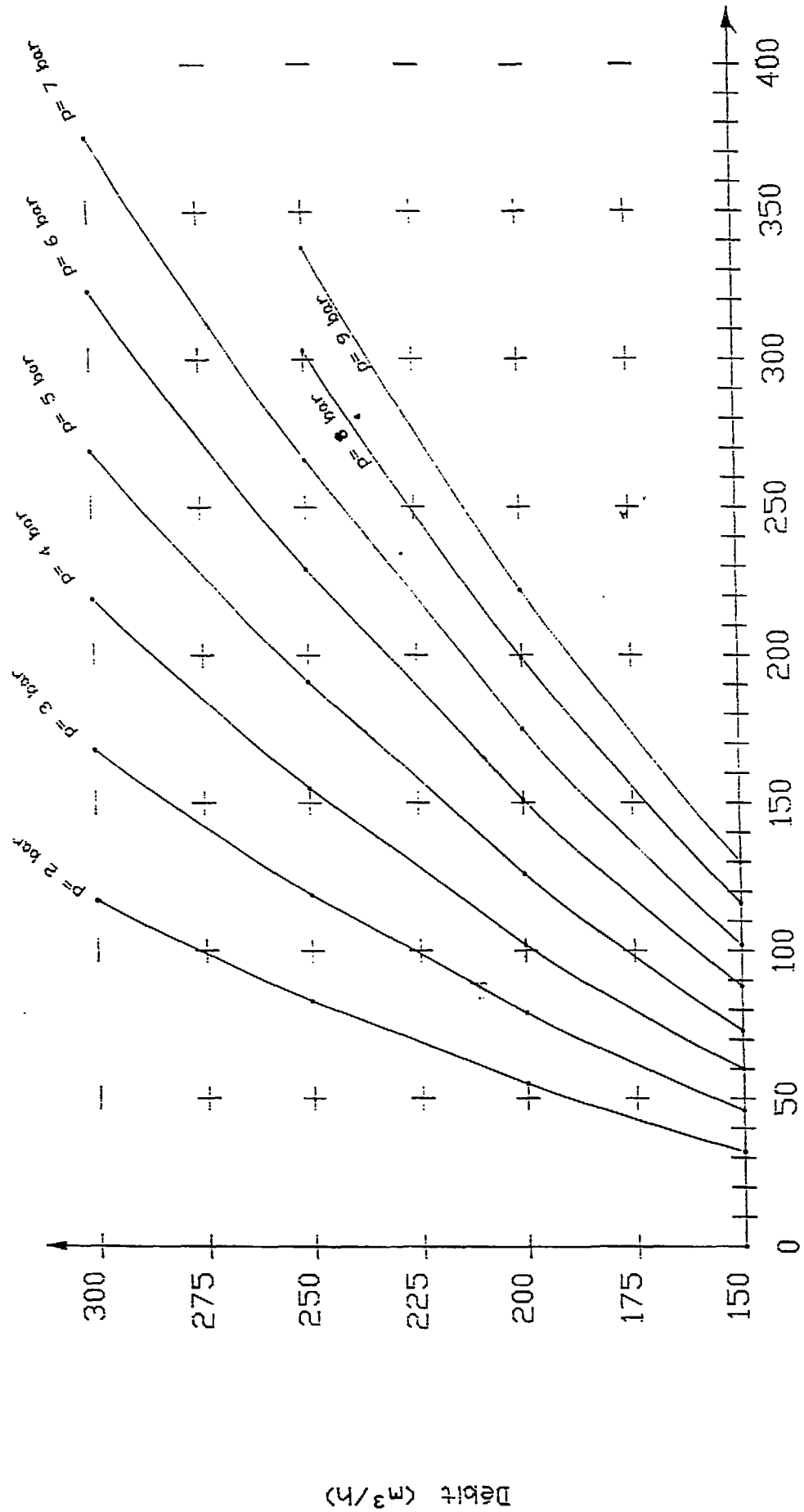
15 mbar

ou 100 mbar à 7 bars absolus.

DEBIT MAXIMAL ADMISSIBLE PAR LE SURPRESSEUR EN FONCTION DE LA PRESSION DU VIVITRON



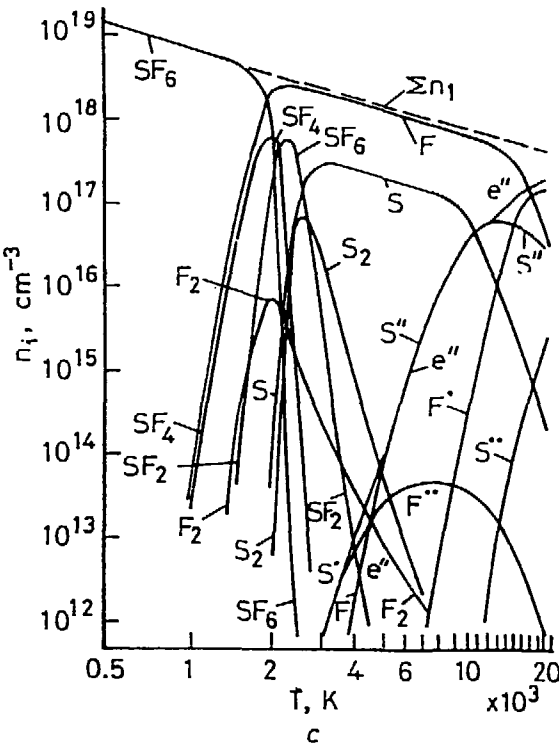
DEBIT DU SECHEUR



Différence de pression aux bornes du sécheur (mbar)

Debit (m³/h)

DENSITE DES COMPOSANTS DU SF6
(selon Kopainsky)



DECOMPOSITION DU SF6 A PARTIR DES DECHARGES DISRUPTIVES

DECOMPOSITION DANS LE PLASMA DE L'ARC

SF6 ----(décharges)----> fluorures inférieurs + F + S

- on y trouve:

- principalement : S2, S, F, S+, F+, F-,
- des fluorures inférieurs: SF2 et SF4 possibles (très instables), SF4.

DECOMPOSITIONS SECONDAIRES DE BASE

OXYDATION (l'oxygène peut provenir de l'air ou de l'hydrolyse du fluor)

- des fluorures inférieurs + oxygène ----(décharges)-----> SO F2 + n F2
avec formation du fluorure de thionyle
- puis SO F2 + oxygène ----(décharges)-----> SO2 F2
avec formation de fluorure de sulfuryle
- en plus SO F2 + F2 ---(>150° et catalyseur métal)-----> SO F4
avec formation de tétrafluorure de thionyle

HYDROLYSE (en présence d'humidité)

- du fluor: F2 + H2O <=====> 2 HF + 1/2 O2
- du SF4: SF4 + H2O -----> SO F2 + 2 HF
- des oxyfluorures: SO F2 + H2O ---(> 100°)-----> SO2 + 2 HF

REACTIONS SECONDAIRES D'ACCOMPAGNEMENT AVEC L'ANHYDRIDE SULFUREUX

- SO2 + F2 -----> SO2 F2
- possible 2 SO2 + O2 <=====> 2 SO3 (+ 23 kcal)
(aux températures élevées + catalyseurs métalliques)

EN PRESENCE D'EAU

- on peut avoir: SO3 + H2O -----> H2 SO4 (acide sulfurique)
- SO2 + H2O -----> H2 SO3 (acide sulfureux ne peut être isolé)
- puis H2 SO3 + H2O <=====> H3O+ + H SO3- (bisulfite)
- mais aussi: SO2F2 + 2 H2O -----> H2 SO4 + 2 HF
(réaction très lente mais devenant rapide en présence de HF concentré)
- SO F4 + H2O -----> SO2 F2 + 2 HF (ou H+ avec SO3 F-)

EN PRESENCE DE METAUX

- formation de fluorures métalliques

en exemple: Ni F2, Fe F3, V F4, V F5, WF6

EN PRESENCE D'ISOLANTS SOLIDES SOUS DECHARGES PARTIELLES

(essais sur tissus verre époxyde et silicones, vernis époxydes, fils émaillés.....)

- toujours formation de SO₂ F₂ (sans action) et SO₂,

- SO F₂ réagit sur les vernis époxydes, silicones et le tissus de verre-silicone,

- attaque de la fibre de verre (tissus et stratifiées verre-époxyde, tissus verre-silicone)

suivant:



(les caractéristiques mécaniques et électriques peuvent s'en trouver affectées).

SCENARIO PROPOSE POUR L'ACCIDENT DANS LES SECHEURS

AVANT LA REGENERATION DU 6 - 7 AOUT 1991

- le long stockage à l'air des sécheurs chargés d'alumine avant leur mise en service n'est pas favorable au bon état de conservation de cet équipement (piègeage de l'humidité, oxydation des parties métalliques internes aux colonnes),
- la première régénération élimine plus ou moins bien l'humidité piégée (flux d'air trop peu important),
- pendant les cycles de séchage du SF6 Vivitron, piègeage dans des conditions normales de fonctionnement (depuis que l'utilisation des sécheurs est possible):
 - de l'eau,
 - des produits de décomposition du gaz accumulés depuis le début des essais en tension (la quantité formée est fonction de l'humidité du gaz et de sa pollution d'air),
- *les cycles de régénération du mois de Juin n'éliminent que partiellement l'eau et les produits de décomposition,*
 - *des réactions d'hydrolyse naissent,*
 - *le processus de corrosion des parties métalliques sensibles commence,*
 - *les premières traces de liquide corrosif entraînés par le SF6 se propagent jusqu'au filtre à cartouche.*

REGENERATION DU 6 - 7 AOUT 1991

LE 6 AOUT

- le démarrage du cycle se fait normalement (selon "descriptif" du constructeur)
- aucune anomalie autre que le faible écoulement de l'air (confirmation subjective donnée par le bruit d'écoulement) n'est signalée;
- *la régénération se fait en déclenchant des réactions chimiques mettant en jeu l'eau et les produits de décomposition du SF6 (hydrolyse essentiellement);*

LE 7 AOUT

- vérification du temps de fonctionnement (le chauffage avec passage d'air a duré 13 heures),
- après 10 heures de "refroidissement", l'enveloppe extérieure des sécheurs est normalement tiède (au toucher) c'est-à-dire estimée entre 30 et 40°,
- dans ces conditions les parties les plus chaudes de l'alumine sont à au moins 230°,
- les opérations selon "descriptif" du constructeur reprennent:
 - pompage de l'air
 - mise sous pression SF6 qui déclenche l'accident.

APRES LA REGENERATION

- du liquide en quantité appréciable devait se trouver dans les sécheurs (peut être plus de 1 litre par colonne),
- l'ouverture des vannes en partie basse des sécheurs (admission de gaz) a été suivie de plusieurs effets:
 - *une certaine quantité de liquide a pu couler par gravité dans les tuyaux de raccordement au système,*
 - *le reste a pu être chassé provisoirement dans le volume d'alumine par le flux de gaz pour ressortir peu à peu par gravité (phase vapeur ou phase liquide),*
 - *le SF6 pollué d'air devenu chaud au contact de l'alumine, active et provoque des réactions supplémentaires,*
 - *une partie du SF6 se décompose peut-être à son tour en présence de l'acier chaud (température largement supérieure à 200°),*
 - *la proximité du circuit (by-pass) fait que le gaz en mouvement entraîne les polluants liquides solides et gazeux jusqu'au filtre à cartouches,*
 - *une faible quantité de polluant liquide arrive à passer le filtre,*
 - *les tuyaux de raccordement au réservoir du Vivitron (deux départs de 30 m) ont sans doute freiné la propagation du liquide, une partie en phase gazeuse a pu atteindre les extrémités du réservoir;*
- l'échauffement intense des sécheurs n'est dû qu'au transfert de chaleur de l'intérieur vers l'enveloppe (bruissement) par le SF6 sous 3 bar abs. de pression.

