

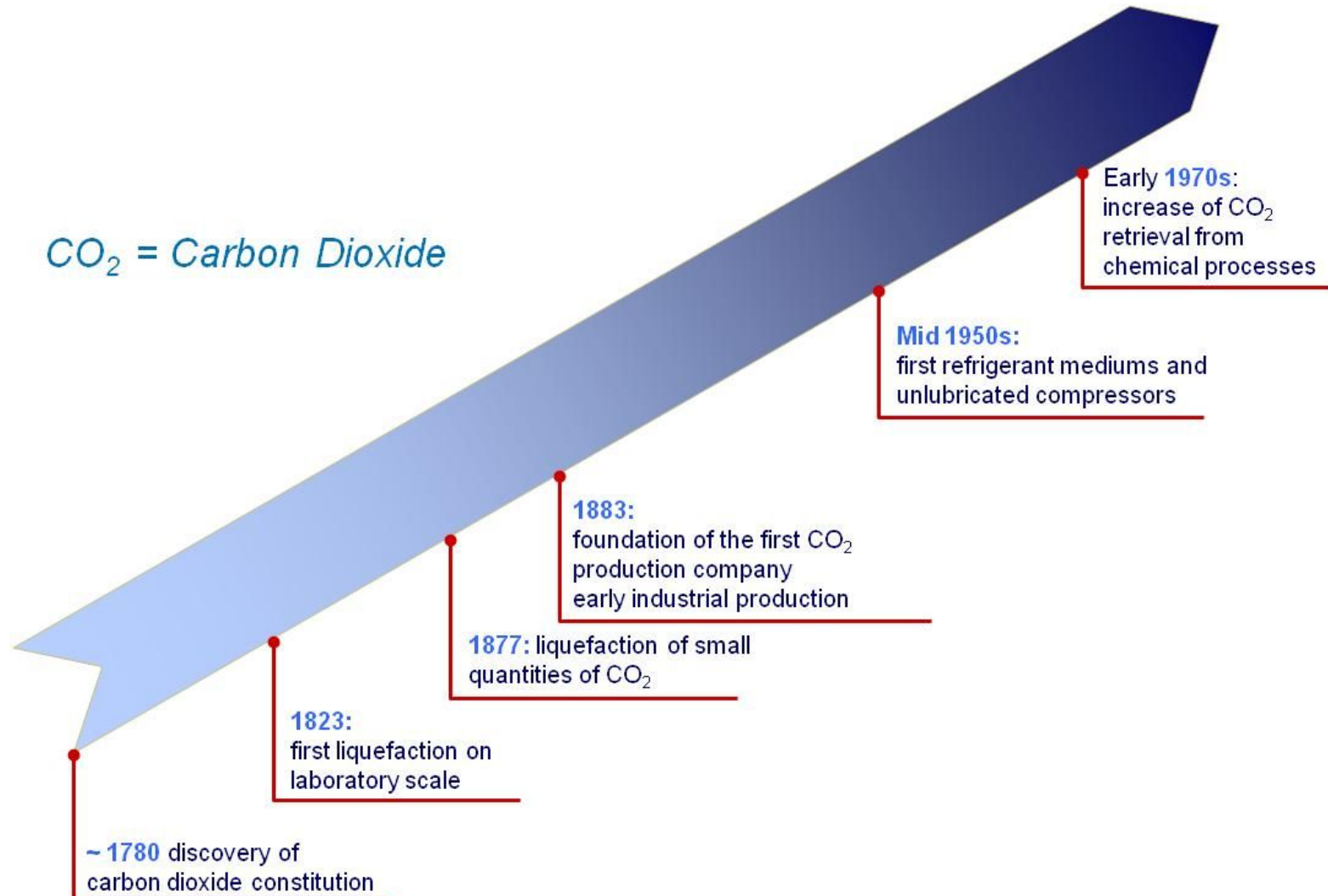
Module de formation

Le dioxyde de carbone

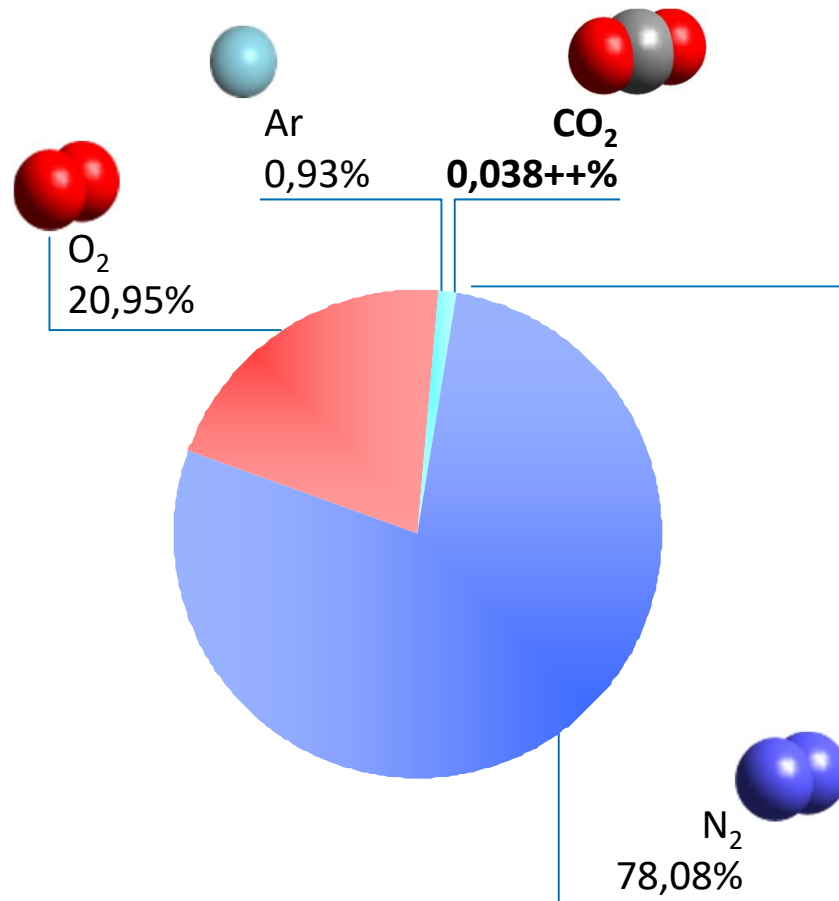


- Le CO₂ : généralités
- Propriétés
- Risques

CO₂ = Carbon Dioxide



Principaux composants *composition de l'air (vol%)*

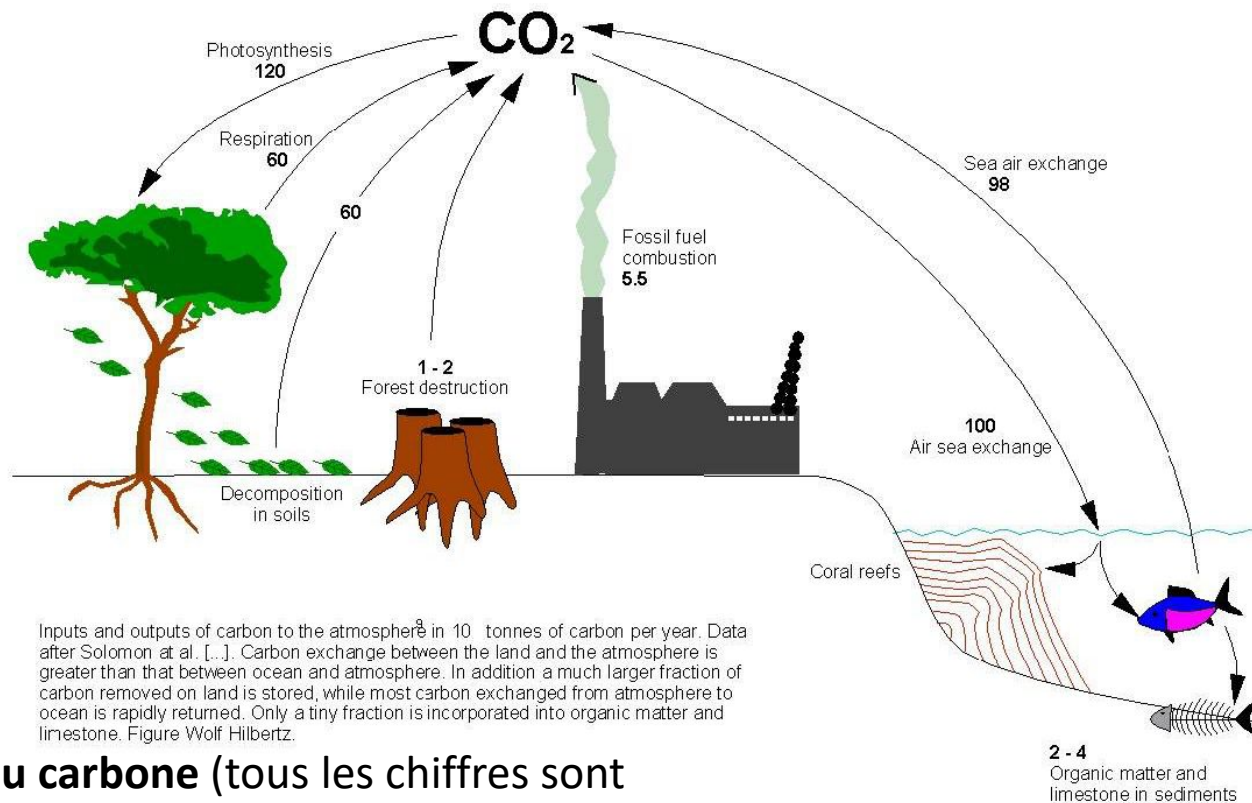


Autres composants (0,004%)
comprenant...

He :	5 ppm
H ₂ :	0,5 ppm
Ne :	18 ppm
Kr :	1,14 ppm
Xe :	0,09 ppm

1 ppm = 1 partie par million =
0,0001%

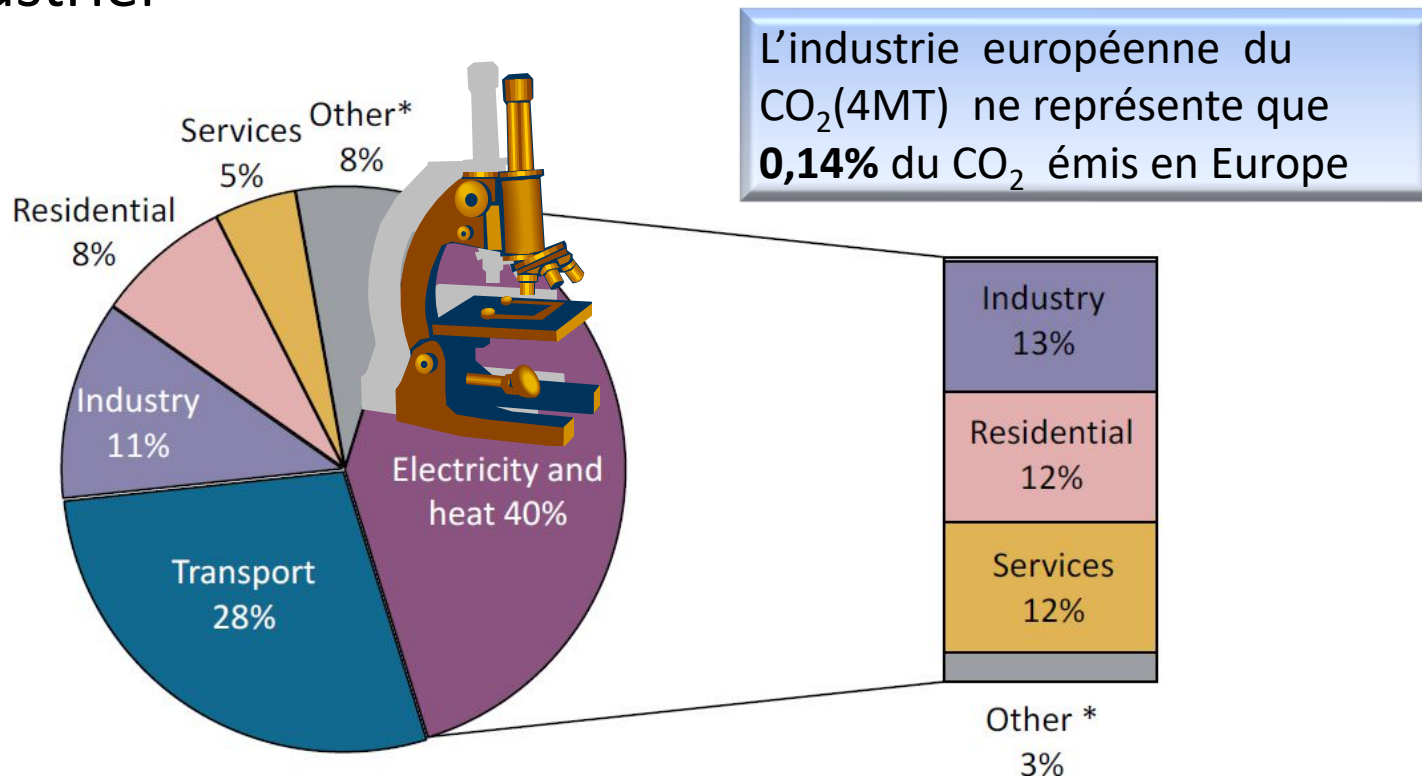
- Ces dernières années, le dioxyde de carbone (CO₂) est de plus en plus au centre des préoccupations du public en tant que gaz à effet de serre.
- Le dioxyde de carbone est essentiel pour l'écosystème de notre planète
 - Les plantes l'utilisent pour créer de la matière organique par photo synthèse.
 - La transformation de l'oxygène en dioxyde de carbone, pendant la respiration, est un élément fondamental et naturel pour maintenir la vie.
 - C'est l'un des principaux composants de la décomposition des matières organiques.



Inputs and outputs of carbon to the atmosphere in 10¹⁰ tonnes of carbon per year. Data after Solomon et al. [...]. Carbon exchange between the land and the atmosphere is greater than that between ocean and atmosphere. In addition a much larger fraction of carbon removed on land is stored, while most carbon exchanged from atmosphere to ocean is rapidly returned. Only a tiny fraction is incorporated into organic matter and limestone. Figure Wolf Hilbertz.

Le cycle du carbone (tous les chiffres sont exprimés en milliard de tonnes de carbone, une tonne de carbone = 3,7 tonnes de CO₂)

- % d'émission de CO₂ par combustion et par secteur industriel



Source: IEA publication 2015 - Gasworld

- Pour plus d'informations :

 Doc 101
The carbon dioxide industry and the environment

 Doc 111
Environmental impacts of carbon dioxide and dry ice production

- Sources naturelles
 - Source d'eau minérale ou puits souterrains
- Sous produit de procédés :
 - Procédé chimique
 - Usine chimique et pétrochimique
 - Production d'ammoniac (NH₃)
 - Production d'oxyde d'éthylène
 - réaction biologique
 - Fermentation



Les principales utilisations du CO₂

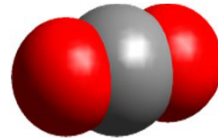
EIGA

AFGC



Liquide

- Congélation, réfrigération
- Contrôle de température, etc.



Solide



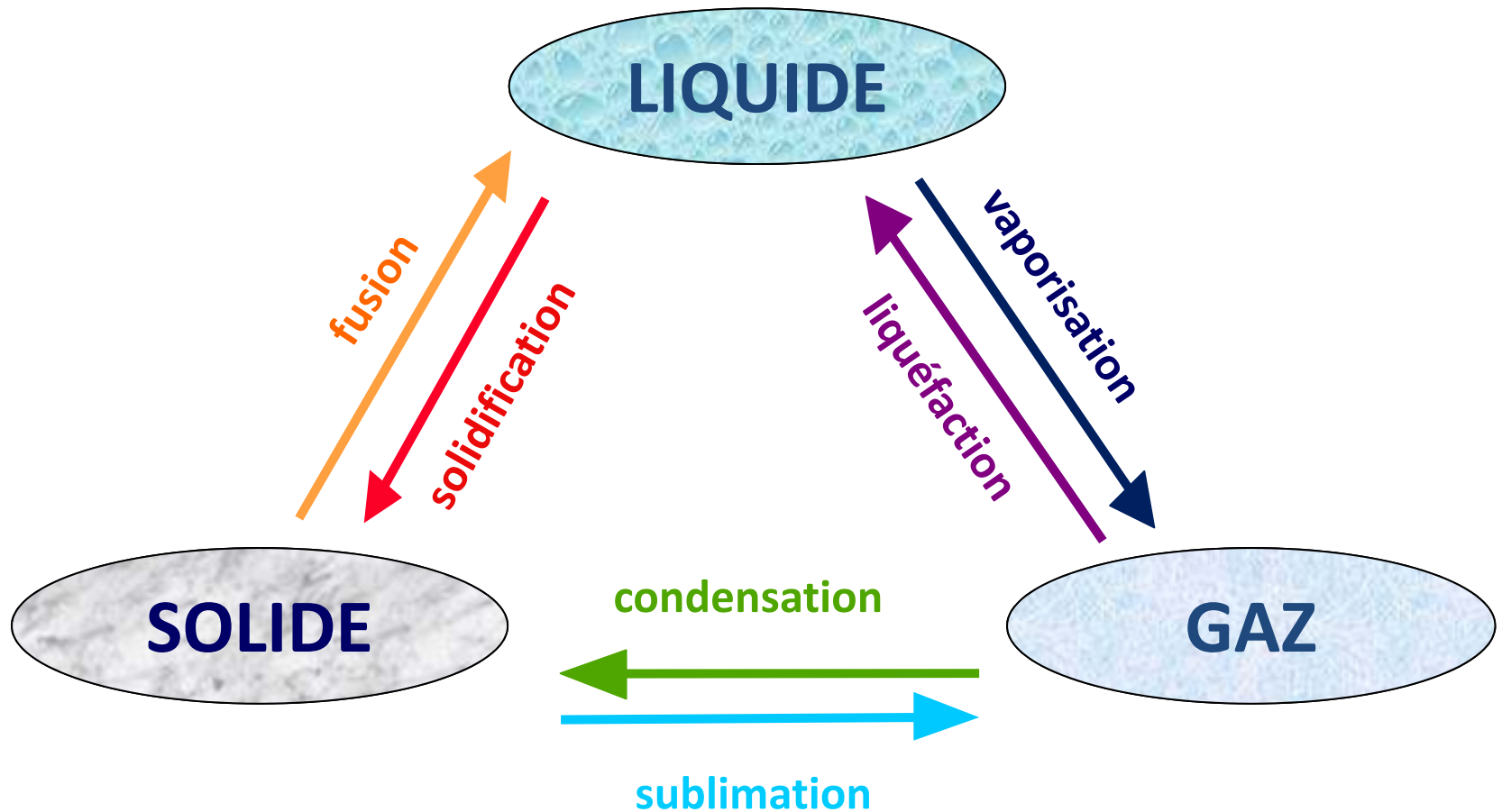
- Nettoyage par pellets
- Contrôle de température
- Effet spéciaux (fumées), etc.

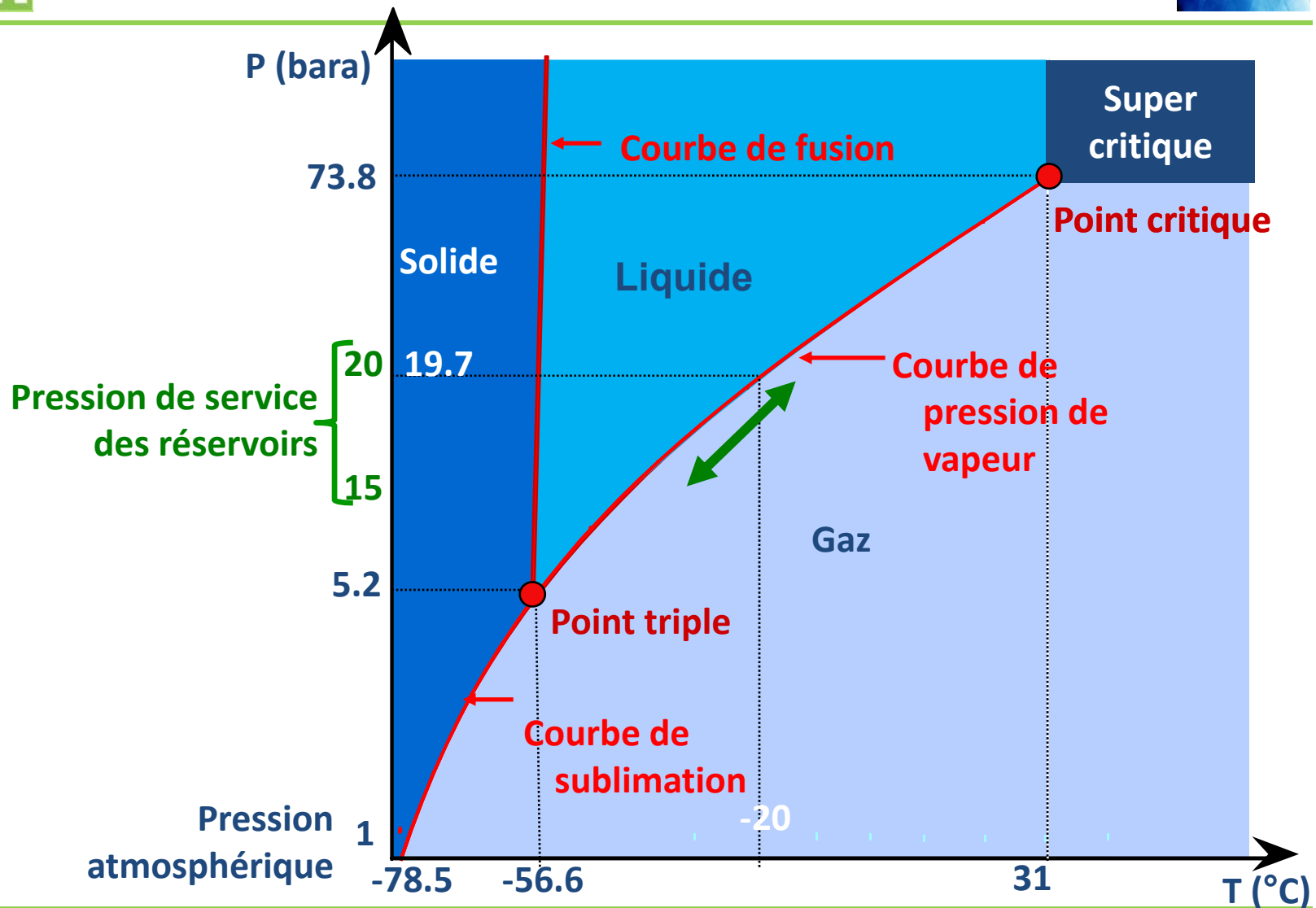
Gaz



- Soudage
- Bière pression et carbonatation des boissons
- Emballage agro-alimentaire
- Usages Médicaux
- Enrichissement de l'atmosphère des serres
- Contrôle du pH
- Extincteurs, etc.

Utilisé comme solvant
pour les extractions
supercritiques

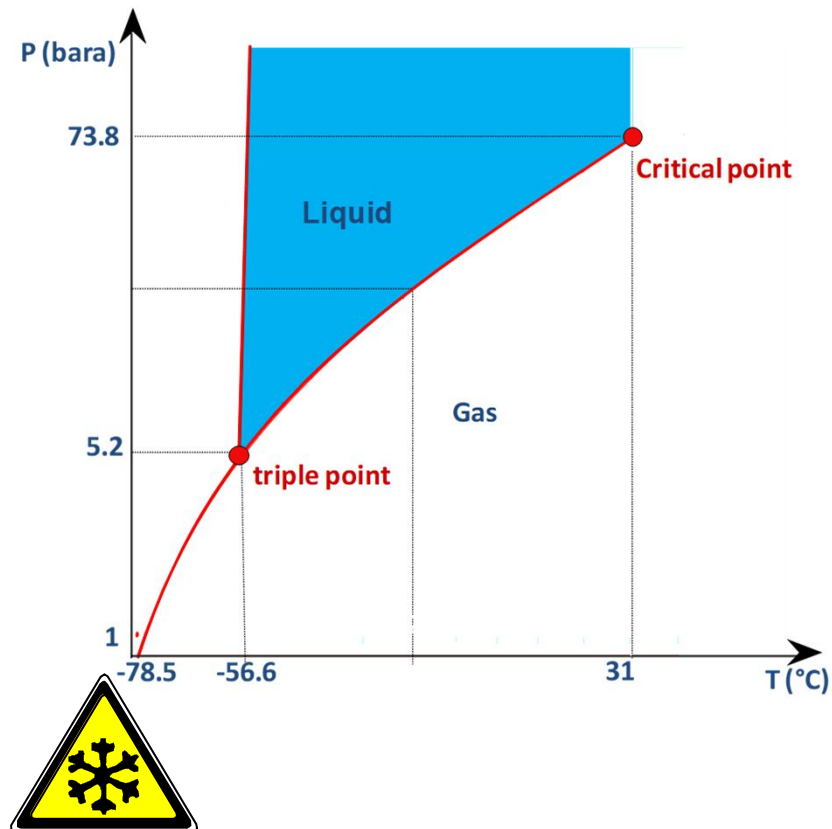
Les états du CO₂ et ses phases de transformation



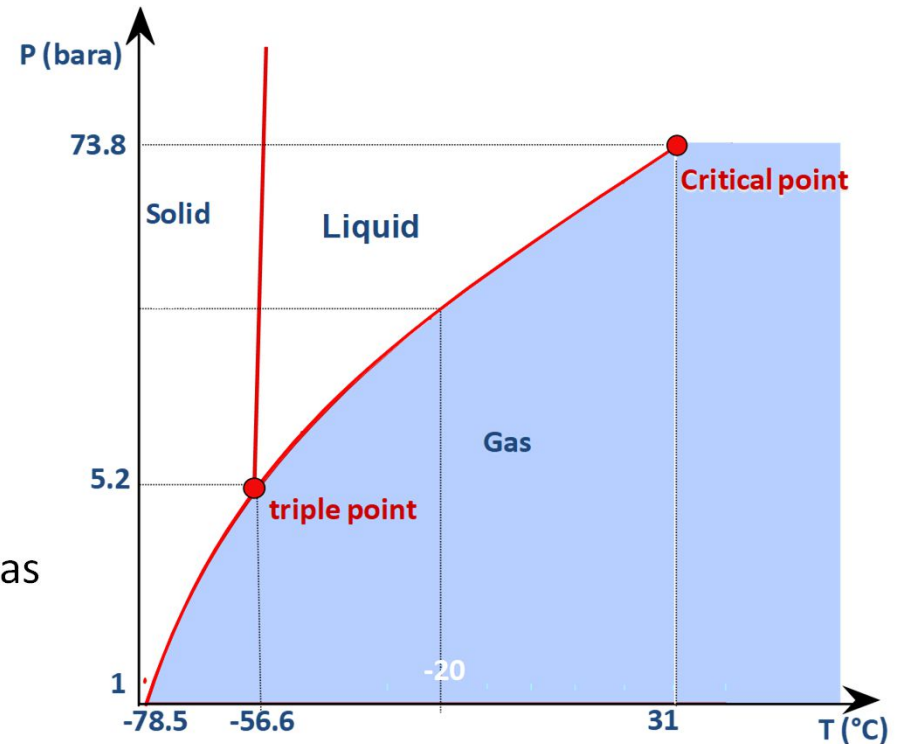
- Le CO₂ existe sous forme liquide au dessus du point triple (5,18 bara ; -56,6°C) et en dessous de la température critique de 31°C
- Plage de pression : 5,18 – 73,8 bara
- Plage de température: -56,6 – 31°C

Le CO₂ est stocké sous forme liquide :

- **A température ambiante** et à une pression de 45-65 bars dans les bouteilles ou dans les réservoirs non isolés
- **Réfrigéré** pour des températures comprises entre -35°C et -15°C et à des pressions comprises entre 12 et 25 bars

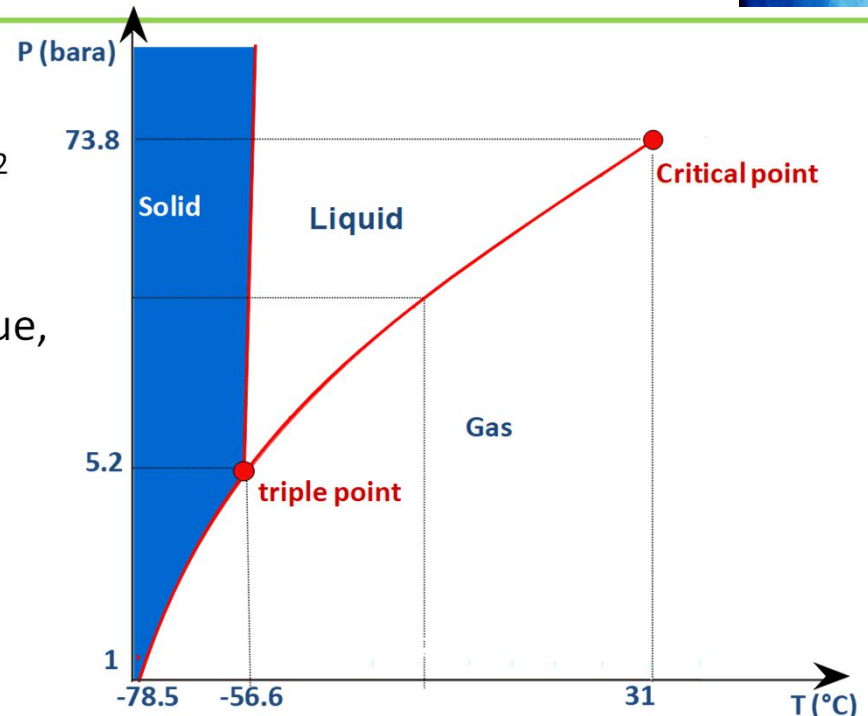


- A température normale (+15°C) et à pression atmosphérique (1 013 bar)
 - Densité : 1,87kg / m³
 - Incolore
 - Inodeur (odeur légèrement irritante)
- **1,53 fois plus lourd que l'air**
 - Se répand sur le sol
 - se concentre dans les points bas tels que fosse et cave
- Ininflammable
- Classifié comme asphyxiant
- Mais...peut présenter un risque d'intoxication (voir page 25)



Point triple (5,2 bara et -56,6°C)

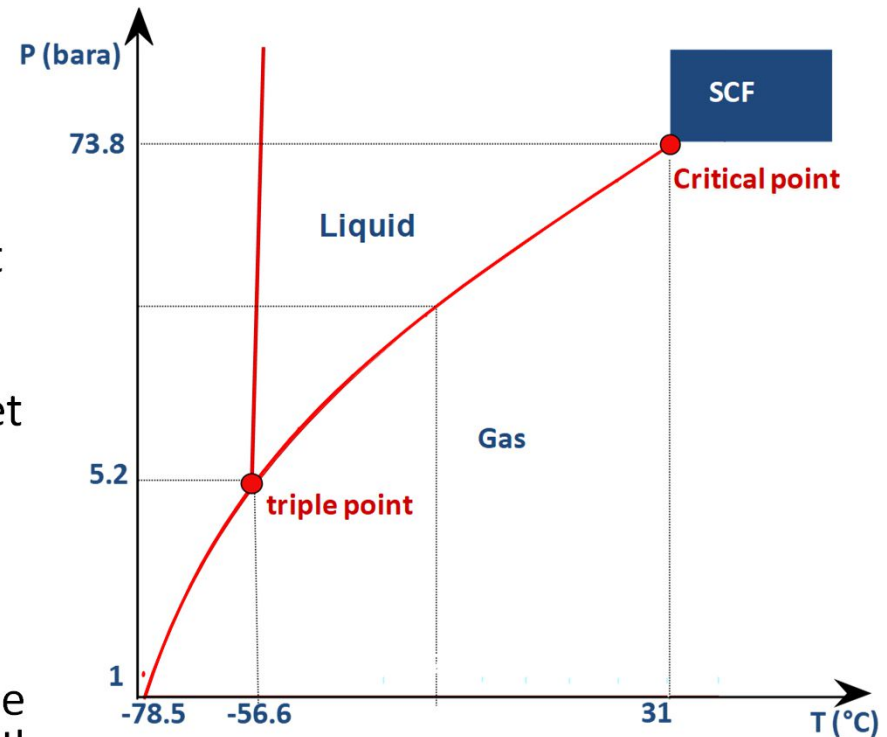
- En dessous du point triple, le CO₂ peut seulement exister en phase solide ou gazeuse.
- Donc, à la pression atmosphérique, il n'y a pas de CO₂ liquide



- Le CO₂ liquide, en se dépressurant en dessous du point triple (5,2 bara = 4,18 barg) à la pression atmosphérique se transforme en glace sèche et en gaz.
- L'expansion du CO₂ Liquide est utilisée pour produire de la neige carbonique à la température de **-78,5 °C**. La neige est pressée pour former des blocks de glace sèche ou des pellets.



- Point critique
- L'état thermodynamique d'une substance caractérisé par l'alignement de la densité entre la phase gazeuse et celle de la phase liquide.
- Au dessus du point critique, le liquide et le gaz sont identiques
- Fluide SuperCritique (FSC)
- Au dessus du point critique, le gaz et le liquide ne sont plus différenciables. Il est appelé « fluide supercritique »
- Le CO₂ SC est un gaz très dense ou un liquide ayant une densité très faible



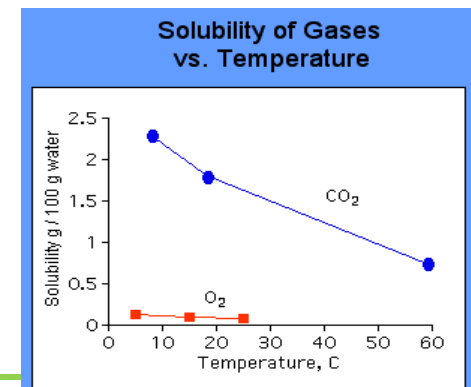
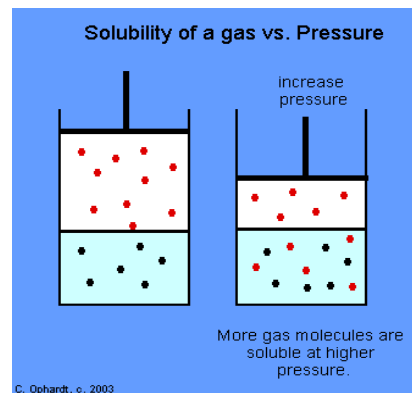
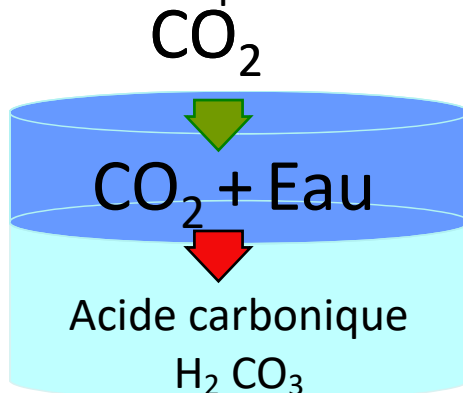
- Caractéristiques d'un fluide supercritique (FSC)
 - Capable de dissoudre des substances et par conséquent, il permet des réactions chimiques. (C'est une caractéristique typique de ces fluides)
 - Avantage de travailler avec du CO₂ SC : Comme les réactions ont lieu à la température « ambiante », le solvant s'évapore tout simplement.
 - Il est largement utilisé dans les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires.

Température de liquéfaction
à pression atmosphérique

Volume gazeux par volume
liquide

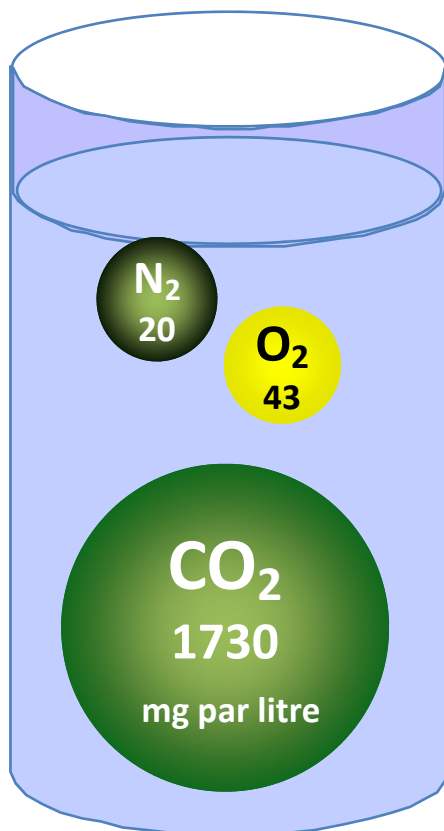
Azote	-196 °C	680 litres
Oxygène	-183 °C	850 litres
Argon	-186 °C	830 litres
Dioxyde de carbone/ 1,2 kg de dioxyde carbone solide	-20 °C à 20 bar/ -78,5 ° à pression atmosphérique	550 litres

- Le CO₂ réagit peu avec d'autres substances
 - Réagit à haute pression ou à haute température, avec des corps ayant un important pouvoir réducteur comme le sodium ou le magnésium
- Dissolution du CO₂ dans l'eau:
 - Formation d'acide carbonique
 - La solubilité du CO₂ dépend de la pression et de la température

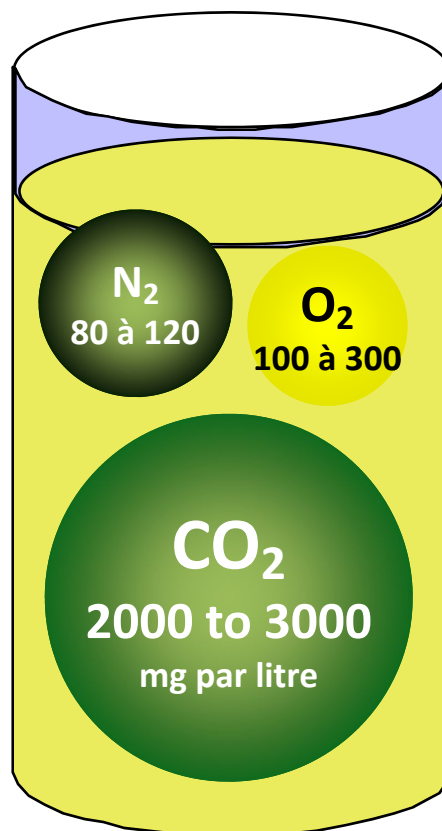


Solubilité du CO₂ dans les liquides

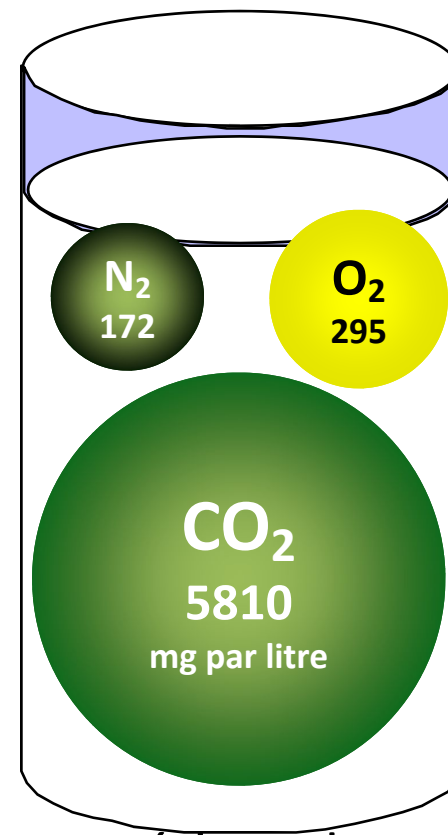
Exemple : solubilité du gaz dans les liquides (en mg/l, à 20°C et à la pression atmosphérique)



eau



huile



éthanol

Avec du CO₂ pur, prendre garde à la compatibilité des matériaux :

- Certains alliages ne peuvent pas être utilisés avec du CO₂
- Les matériaux usuels, comme l'acier inox, conviennent bien aux basses températures ou pour les liquides cryogéniques
- L'acier carbone est le matériau le plus utilisé pour la glace sèche
- **Matériau plastique compatible avec le CO₂**
 - ✓ PTFE (Poly-tétra-fluor-éthylène)
 - ✓ Kel-F®

Mais il faut éviter d'utiliser les matériaux suivants :

- Viton®
- Buna-N
- Elastomères
 - Le CO₂ attaque chimiquement ces matériaux
 - Ils vont « gonfler »



Joint d'étanchéité en PTFE

Risques liés à l'utilisation du CO₂

Perception du CO₂

CO₂ Gazeux



Incolore

Inodeur

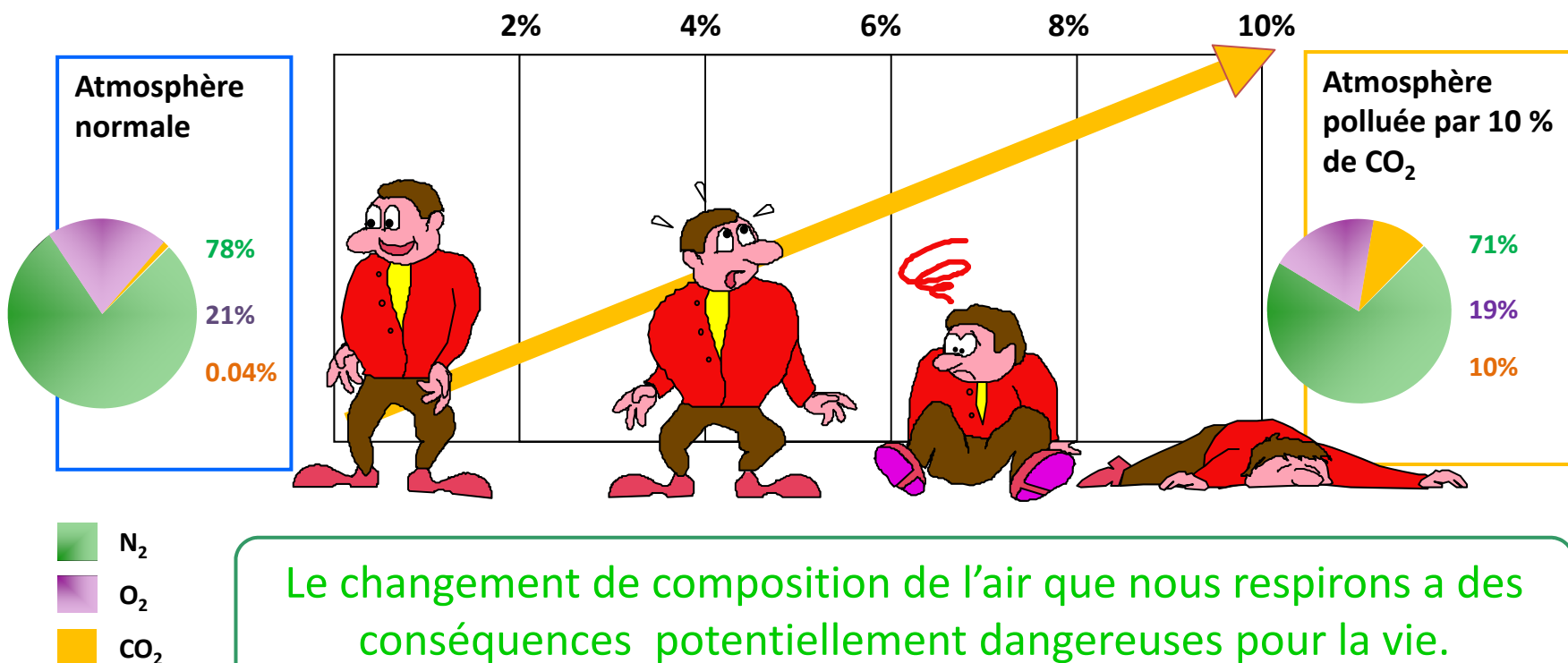
Ne prévient pas

Plus lourd que l'air



L'utilisation d'un détecteur de CO₂ est le seul moyen pour détecter le CO₂ !

Saturation de l'atmosphère par du CO₂ : effet sur l'homme




Le changement de composition de l'air que nous respirons a des conséquences potentiellement dangereuses pour la vie.


■ Que se passe-t-il ?

- ✓ Quand la concentration en dioxyde de carbone augmente dans l'air ambiant, l'échange gazeux dans les poumons est déséquilibré. Plus simplement, de plus petites quantités de dioxyde de carbone sont libérées par le sang. Il y a donc moins de place pour l'oxygène.
- ✓ **Il n'y a pas de vie possible sans oxygène !**
- ✓ Cet effet est appelé intoxication

Effet d'une atmosphère saturée

■ Les effets du dioxyde de carbone dans l'atmosphère sont complètement indépendants des effets du manque d'oxygène !

✓ La teneur en oxygène de l'atmosphère n'est pas un indicateur efficace du danger ! 

✓ **Il est très dangereux d'avoir une teneur élevée en CO₂ (> 5%) et une teneur faible mais acceptable en oxygène (19 %)** 

Par conséquent

L'utilisation seule d'un détecteur d'oxygène est insuffisante ! 

Toujours utiliser un détecteur de CO₂ ! 

L'inhalation de faible concentration de CO₂ a des effets physiologiques réversibles mais à des teneurs plus importantes les effets sont TOXIQUES et MORTELS !



CO ₂ concentration dans l' air	Les symptômes et les effets de l'inhalation du CO ₂
1% - 1.5%	<i>Effet faible sur le métabolisme après une exposition de plusieurs heures</i>
3%	<i>A cette concentration, le CO₂ a un effet légèrement narcotique. La respiration est plus profonde. Les capacités respiratoires et auditives sont réduites. Des maux de tête sont possibles. La pression artérielle et le pouls augmentent.</i>
4 - 5%	<i>La respiration devient plus profonde et plus rapide. Les signes d'intoxication sont plus évidents après 30 minutes d'exposition.</i>
5 - 10%	<i>La respiration devient plus difficile et s'accompagne de maux de tête et de la perte du jugement.</i>
10 - 100 %	<i>Perte de conscience en moins d'une minute si la concentration de CO₂ est supérieure à 10 %. Si des mesures ne sont pas prises rapidement, l'exposition à ces niveaux élevés finira par entrainer la mort.</i>



En moyenne, une personne en bonne santé ne doit pas être exposée à plus de 0,5% (5000 ppm) de CO₂ pendant 8 heures (MPT)

Les valeurs limites pour une exposition (VLE) sont plus élevées mais, en l'absence de consensus international, la limite communément acceptée est de 1,5% (15000 ppm)

La VLEP 8h en France est fixée à 0,5%

MPT : Moyenne pondérée dans le temps

VLE: Valeur limite pour une exposition

- **Toute dégagement important de dioxyde de carbone est potentiellement dangereux.**



- **Point bas ➔ Particulièrement dangereux à cause du poids du CO₂**

- ✓ Accumulation en forte concentration
- ✓ Le gaz se disperse lentement sauf si l'endroit est bien ventilé



- **Espaces confinés**

- ✓ Risque potentiel d'asphyxie dans chaque espace confiné
 - Ouvertures restreintes
 - Mauvaise ventilation naturelle
 - Espace non prévu pour travailler en permanence



Espaces confinés et risques d'asphyxie

Règles pour entrer dans les espaces confinés

- Ventiler
- Purger
- Détecteur d'oxygène
- Détecteur de dioxyde de carbone
- Toujours travailler avec :
 - ✓ Un autre collègue (jamais tout seul)
 - ✓ Avoir un permis d'entrée
 - ✓ Porter un appareil respiratoire
 - ✓ Une corde de sécurité (harnais, etc.)
 - ✓ Avoir un plan de sauvetage
 - ✓ Avoir un permis de travail
- Règles locales et spécifiques

Asphyxie



Risque d'asphyxie



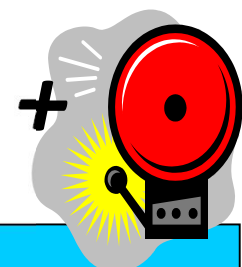
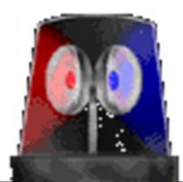
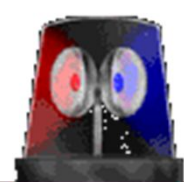


Equipement de sécurité pour les techniciens : Valeurs critiques pour la détection du CO₂

2^{ème} valeur critique
Evacuez le personnel
Fermez l'arrivée du liquide



Détecteur	1 ^{ère} valeur critique	2 ^{ème} valeur critique
Détecteur O ₂	19.5 %	18 %
Détecteur CO ₂	0.5 %	1.5 %



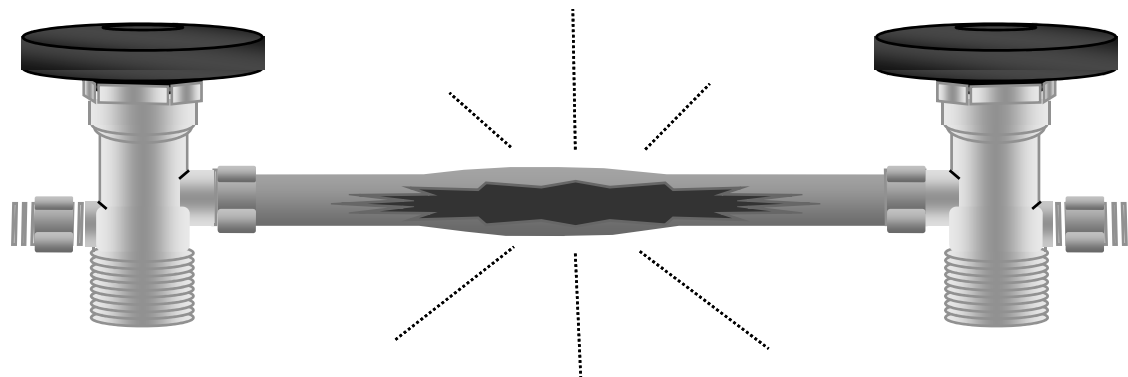
Surpression et liquide piégé dans une tuyauterie

Surpression

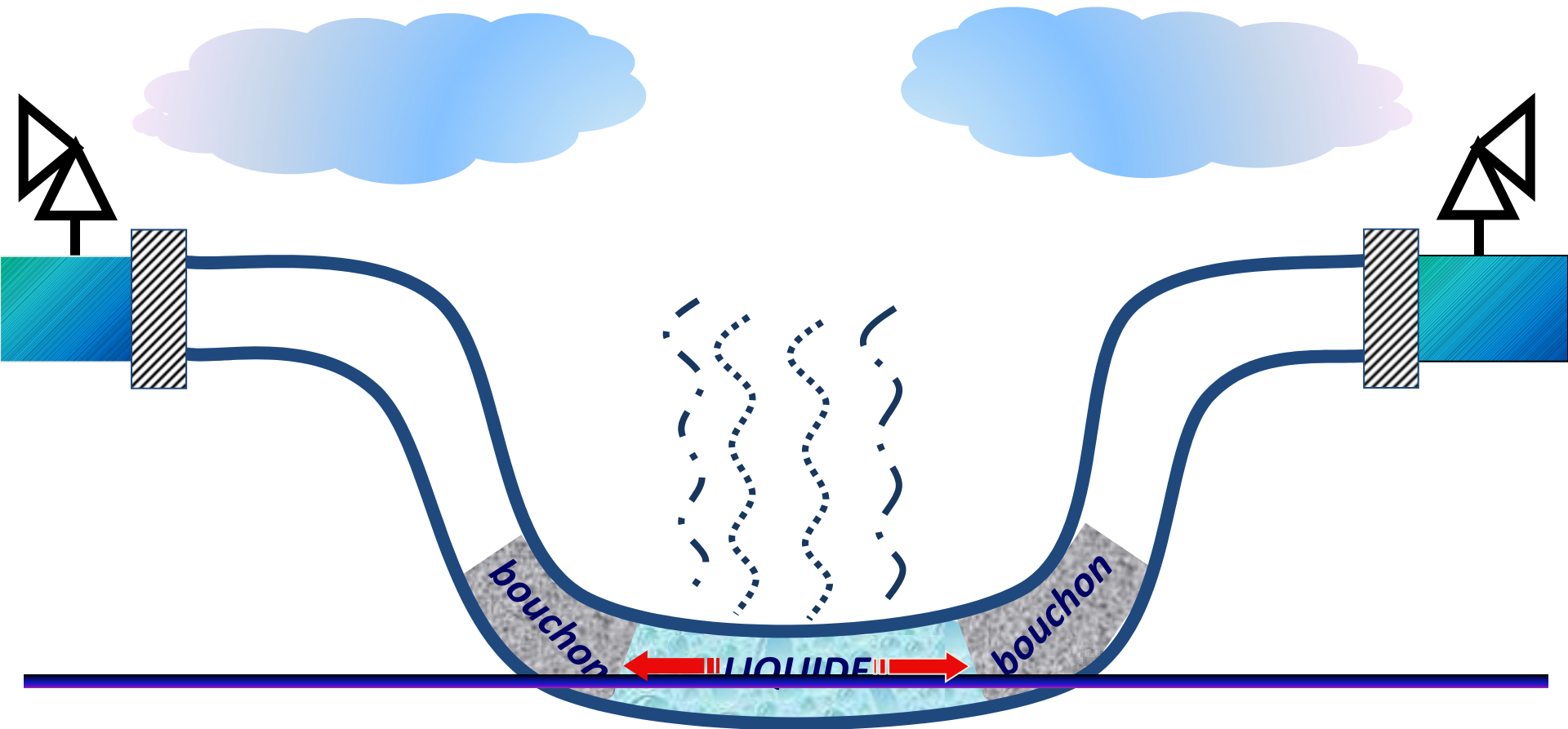


- Le gaz liquéfié cryogénique se dilate 830 fois quand il se vaporise
- 1 kg de CO₂ solide = 540 litres de gaz à 15°C / 1 bar

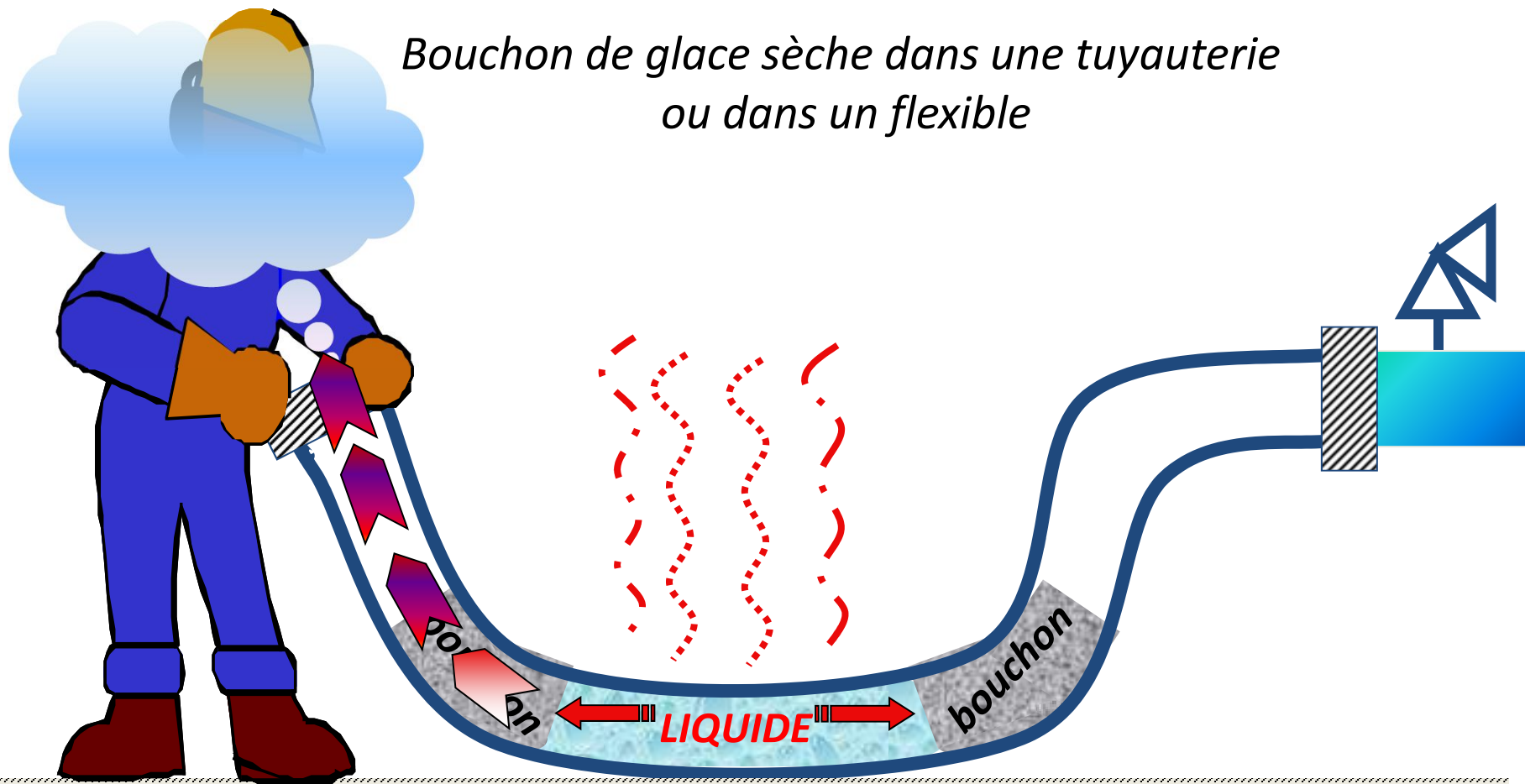
Ne pas piéger du CO₂ liquide dans une tuyauterie ou dans un flexible sans soupape de sécurité ou sans soupape thermique



Bouchon de glace sèche dans une tuyauterie ou dans un flexible



*Bouchon de glace sèche dans une tuyauterie
ou dans un flexible*



Fragilisation par le froid

- Situation qui se produit quand des matériaux sont exposés à des conditions (température faible, variation de pression ou de température, ...) qui les rendent moins résistants et donc plus fragiles.
- Si un réservoir est vidé rapidement (exemple: rupture d'un disque), il y a formation de glace sèche (-78,5°). Il est dangereux de remplir sans précautions particulières un tel réservoir qui pourrait se rompre violemment par fragilisation à froid,
- **Prendre des précautions (s'assurer qu'il n'y a pas de glace sèche) avant de remplir un réservoir de CO₂ quand sa pression est inférieure à 10 bars (voir méthodes proposées du document EIGA Doc. 164).**

Température à la
pression
atmosphérique

Glace sèche

- 78,5°C



- Lors de l'utilisation du CO₂ liquide
 - Purger le liquide tout en contrôlant la pression pour éviter la formation de glace
 - Refroidir lentement les réservoirs, tuyauteries, vannes... etc.
 - Rappel : les contraintes thermiques peuvent créer des fuites
 - Attention au risque lié au froid (brûlures cryogéniques)
 - Attention au bruit potentiel (purge)

Risques avec le CO₂:

Précautions à prendre

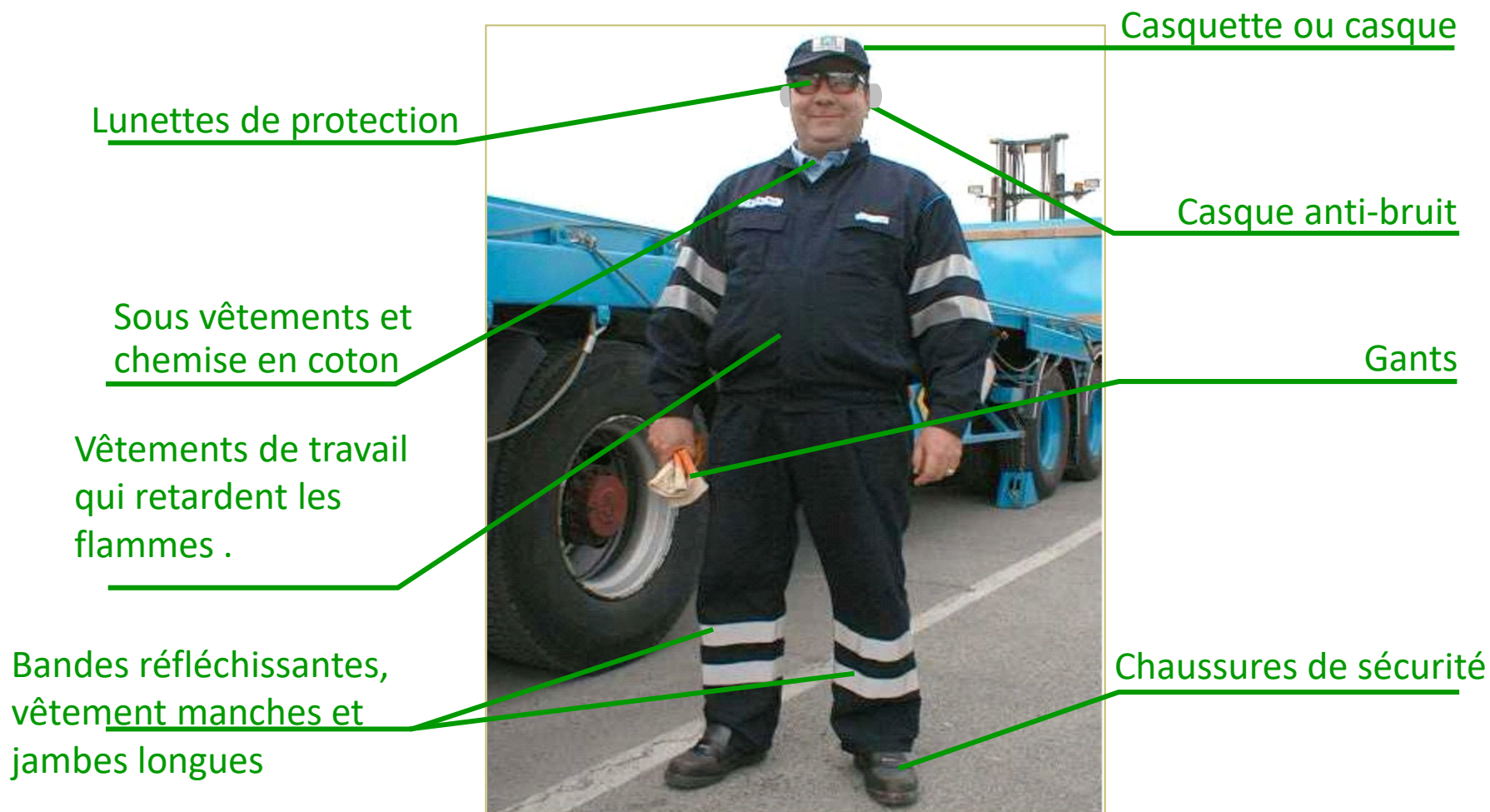


- Faire attention au risque de nuage
 - Liquide froid ou solide en présence de l'humidité de l'atmosphère
- Faire attention à la formation de neige :
 - Solidification du liquide

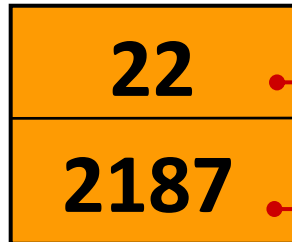


Rappel: La purge de CO₂ liquide peut rapidement produire de la neige (voir l'utilisation d'un extincteur)

Equipements de protection personnelle (EPP)



- Plaques de danger



N° d'identification du danger

N° d'identification de la substance (N° ONU)

- Etiquette losange (plaque de risque)

- ✓ Gaz neutre ou inerte



Label 2.2 : Non flammable, non toxic gas.

Gaz :	ONU 1013
Liquide :	ONU 2187
Solide :	ONU 1845

- Signes de danger relatifs au CO₂

- ✓ Avertissement d' Asphyxie
- ✓ Avertissement d'Intoxication
- ✓ Avertissement de basse température



- “A la fin de cette présentation, vous connaissez l’histoire du CO₂, ses principales utilisations et propriétés, ainsi que les risques associés à son utilisation.”
- “Ce qui est important à retenir”
 - Le CO₂ est couramment utilisé sous ses 3 états physiques : gaz, liquide et solide
 - Le CO₂ est plus qu’un asphyxiant !
 - Le seul moyen pour détecter le CO₂ est d’utiliser un détecteur de CO₂

Ref. EIGA	Titre du document	Lien
Info 24	Carbon dioxide physiological hazards – “Not just an asphyxiant!”	www.eiga.eu
NL 70	CO ₂ Ice plugs	www.eiga.eu
Doc.101	The carbon dioxide industry and the environment	www.eiga.eu
Doc.111	Environmental impacts of carbon dioxide and dry ice production	www.eiga.eu
SA-10	Preventing energy releases in carbon dioxide by-product plants caused by high hydrocarbon/air mixtures in feed gas supplies	CGA