

# GUIDELINES

Recommandations  
pour transporter, décharger, et stoker  
le TDI et le MDI conditionné en toute sécurité



## Préambule

La première version de ces recommandations, datant d'octobre 2013, a été publiée par le Groupe de travail d'ISOPA pour la logistique sous la présidence de H. van Wijnen (Huntsman) et A. Vertupier (Vencorex).

L'objectif est de contribuer aux normes générales de sécurité en établissant des règles pour le transport, le déchargement et le stockage des diisocyanates aromatiques et des polyols classés conditionnés ainsi que pour la gestion des fûts en acier vides ayant contenu des diisocyanates.

Je souhaite remercier tout particulièrement mes collègues du Groupe de travail pour leur implication et leur coopération.

A. Franke - Bayer  
M. Van Noort - Dow  
L. Rupert - Shell  
K-W Kroesen - BASF  
K. Dewaele - ISOPA

Conformément à l'engagement de l'ISOPA envers les principes de Gestion responsable, il est recommandé que la conception des emballages et des unités de transport du MDI reste identique à celle utilisée avant la déclassification du MDI par les Nations Unies en 1994.

# Table des matières

Préambule	1
<i>Table des matières</i>	3
1. Introduction	5
1.1. Objectif	5
1.2. Produits	5
1.3. Portée	5
1.4. Responsabilité du transport	6
1.5. Adoption des recommandations	6
2. Propriétés principales, informations relatives aux dangers et à la sécurité	7
2.1. Apparence	7
2.1.1. TDI	7
2.1.2. MDI polymère	7
2.1.3. MDI monomère	8
2.2. Règlement relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage (CLP)	8
2.2.1. Étiquetage du MDI	9
2.2.2. Étiquetage du TDI	10
2.3. REACH	11
2.4. Principaux dangers physiques et chimiques	12
2.5. Risques pour la santé et premiers secours	13
3. Équipement de protection individuelle	15
3.1. Équipement de protection pour la manipulation des TDI et MDI	15
3.2. Équipement en cas d'urgence	15
3.3. Manipulation en environnement soumis aux très hautes températures (> 40°C)	16
4. Manipulation du TDI ou MDI conditionné en fûts en acier et du MDI conditionné en Grand Recipient Vrac -(GRV)	17
4.1. Fûts	17
4.1.1. Réception des produits	18
4.1.2. Vidange des fûts	18
4.1.3. Procédures de vidange	19
4.1.4. Chauffage des fûts de diisocyanate	19
4.2. Grand Recipient Vrac (GRV) (MDI uniquement)	20
4.2.1. Réception des produits	21
4.2.2. Vidange des GRV	22
4.2.3. Réutilisation des GRV	22
4.3. Nettoyage des déversements (faibles/importants)	23
5. Stockage	25
5.1. Informations générales	25
5.2. Directive Seveso (directive EU sur les risques d'accidents majeurs)	25
5.3. Conditions de stockage	26
6. Gestion responsable des fûts vides en acier de diisocyanate <del>en acier vides</del>	27
6.1. Vidange des résidus	27
6.2. Produits et procédés de décontamination	30

7. Conditionnement recommandé	33
7.1. Caractéristiques des fûts	33
7.2. Recommandations de conception des GRV composites prévus pour le MDI polymère et ses dérivés ainsi que pour les polyols base, mélangés et formulés	33
7.3. Recommandations pour les systèmes de transfert de produit pour les GRV	34
8. Plan d'aide mutuelle ISOPA pour la fourniture d'assistance en cas de problèmes lors du transport ou du déchargement	35
8.1. Objectif et champ d'application	35
8.2. État de préparation et conditions relatives aux conseils en cas d'urgence	35
8.3. Responsabilités contractuelles	36
8.4. Communication technique	36
8.5. Utilisation du plan d'aide mutuelle	37
9. Spécifications des équipements de transport	38
9.1. Informations générales	38
9.2. « Adéquation aux chargement/déchargement »	38
9.3. Différents types d'équipements de transport utilisés	39
9.3.1. Véhicules à panneaux latéraux amovibles construction conforme à la norme EN 12642 Code L	39
9.3.2. Véhicules sans panneaux latéraux de construction conforme à la norme EN 12642 Code L	39
9.3.3. Véhicules de construction conforme à la norme NF EN 12642 Code XL	40
9.3.4. Semi-remorques	40
9.3.5. Remorques isothermes	41
9.3.6. Caisses mobiles	41
9.3.7. Conteneurs	41
Annexe 1 :	42
Réaction chimique des diisocyanates au contact de l'eau	42
Annexe 2 :	44
Configuration classique recommandée par l'ISOPA pour les Grand Récipient Vrac GRV composites utilisés pour le MDI polymère (pMDI) et ses dérivés ainsi que pour les polyols de base, mélangés et formulés.	44

# 1. Introduction

## 1.1. Objectif

Ces recommandations ont été élaborées par l'**ISOPA** (Association européenne des producteurs de diisocyanate et polyols), une division du **CEFIC** (Conseil européen de l'industrie chimique) afin de définir des niveaux de sécurité suffisamment élevés pour le transport, le déchargement et le stockage des diisocyanates aromatiques et de certains polyols.

## 1.2. Produits

Le présent document fait régulièrement référence aux TDI et MDI ainsi qu'à leurs dérivés et à leurs formulations dans la mesure où ces produits sont classés dans la catégorie des TDI et MDI. Les formulations contenant des solvants ne sont pas couvertes par le présent document.

La décision du Comité des Nations Unies reconnaît que le MDI ne remplit pas les conditions de dangerosité nécessitant son inclusion dans la Classe de danger 6.1. Cependant, le MDI est encore à juste titre réglementé dans de nombreux pays de l'UE comme une matière dangereuse, tant au niveau de sa manipulation que de son utilisation (voir le chapitre 2). Pour cette raison, il a été décidé de continuer à inclure le MDI dans ces recommandations. Afin d'éviter les répétitions dans le présent document, lorsque le MDI est présenté comme une matière dangereuse, il doit être considéré comme tel.

La manipulation et le transfert en toute sécurité des polyols classés sont couverts dans les sections correspondantes du présent document.

Les polyols formulés contenant des solvants ou des hydrocarbures sont explicitement exclus, sauf indication contraire.

## 1.3. Portée

Ces recommandations couvrent tous les aspects importants des activités de déchargement et de stockage du TDI et du MDI conditionné du point de chargement au point de livraison. Elles couvrent les moyens de transports tels que les remorques à panneaux latéraux amovibles, les remorques bâchées, les équipements de transport isothermes et les conteneurs. Il n'est fait référence aux contrôles réglementaires existants (**Nations Unies, REACH, SEVESO**) que lorsque cela est jugé nécessaire à des fins d'éclaircissement.

#### **1.4. Responsabilité du transport**

La direction des entreprises de transport doit toujours fournir les équipements adaptés aux opérations à effectuer et se conformer à toutes les exigences légales en vigueur. Elle doit également de s'assurer que les chauffeurs sont aptes à effectuer lesdites opérations et qu'ils ont reçu la formation nécessaire pour satisfaire aux exigences réglementaires et à celles du site, notamment concernant le transport et la manipulation des matières dangereuses.

#### **1.5. Adoption des recommandations**

L'ISOPA recommande l'adoption de ces *recommandations* par l'ensemble des parties concernées par le transport, la distribution ou la réception de TDI et de MDI.

## 2. Propriétés principales, informations relatives aux dangers et à la sécurité

(Pour plus de détails, consulter la fiche de données de sécurité des producteurs).

Dans la pratique, le TDI est vendu sous forme d'un isomère 2,4 à 100 % ou sous forme d'un mélange d'isomères 2,4 et 2,6 à 80/20, 65/35 ou 95/05, et le MDI sous ses deux formes de monomère et de polymère. Des variantes et des formulations de TDI et de MDI sont également produites.

### 2.1. Apparence

#### 2.2.1. TDI

<i>Liquide</i>		<i>Réaction à l'humidité ou à l'eau</i>	
<b>TDI</b>	Transparent à jaune pâle, âcre, piquant		Blanc Mousseux 

#### 2.2.2. MDI polymère

<i>Liquide</i>		<i>Réaction à l'humidité ou à l'eau</i>	
<b>MDI</b>	Brun, Légère odeur de moisi		Brun, Croûté 

## 2.2.3. MDI monomère

		Liquide	Réaction avec l'humidité / l'eau
MDI	Transparent, Légère odeur de moisi		Blanc Croûté 

## 2.2. Règlement relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage (CLP)

- Le règlement CLP (CE) n° 1272/2008 constitue la nouvelle législation du Parlement européenne relative à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances chimiques (à partir du 1<sup>er</sup> décembre 2010) et des mélanges (à partir du 1<sup>er</sup> juin 2015).
- Le système général harmonisé ou SGH des Nations Unies (*Globally Harmonised System for Classification and Labelling of Chemicals* en anglais) a été adopté par le biais du **règlement CLP** remplaçant les dispositions des directives DPD et DSD sur les substances et préparations dangereuses qui seront abrogées au 1<sup>er</sup> Juin 2015.
- La dangerosité des produits reste identique, seule la communication relative aux dangers est modifiée.

### 2.2.1. Étiquetage du MDI

#### Mention : Danger



H332	Nocif par inhalation.
H315	Provoque une irritation cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H334	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H335	Peut provoquer une irritation des voies respiratoires.
H351	Susceptible de provoquer le cancer.
H373	Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

#### Conseils de prudence



P260	Ne pas respirer les poussières / fumées / gaz / brouillards / vapeurs / aérosols
P280	Porter des gants de protection / des vêtements de protection / un équipement de protection des yeux / du visage.
P285	Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.
P302 + P352	EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU : Laver abondamment à l'eau et au savon.
P304 + P340	EN CAS D'INHALATION : Transporter la victime à l'extérieur et la maintenir au repos dans une position où elle peut confortablement respirer.
P305 + P351 + P338	EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX : Rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.
P309 + P311	En cas d'exposition ou de malaise : appeler un CENTRE ANTIPOISON ou un médecin.

**Les fournisseurs peuvent établir des priorités et limiter à 6 le nombre de Mise en garde sur l'étiquette.**

## 2.2.2. Étiquetage du TDI

**Mention : Danger**

### Mentions de danger



H315	Provoque une irritation cutanée.
H317	Peut provoquer une allergie cutanée.
H319	Provoque une sévère irritation des yeux.
H330	Mortel par inhalation.
H334	Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation.
H335	Peut provoquer une irritation des voies respiratoires.
H351	Susceptible de provoquer le cancer.
H412	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

### Conseils de prudence



P273	Éviter le rejet dans l'environnement.
P280	Porter des gants de protection / des vêtements de protection / un équipement de protection des yeux / du visage.
P284	Porter un équipement de protection respiratoire.
P285	Lorsque la ventilation du local est insuffisante, porter un équipement de protection respiratoire.
P501	Éliminer le contenu/récipient à un point de collecte des déchets dangereux ou des déchets spéciaux
P308+P313	En cas d'exposition prouvée ou suspectée : consulter un médecin.
P403+P233	Stocker dans un endroit bien ventilé. Conserver dans un conteneur hermétiquement fermé.

***Les fournisseurs peuvent établir des priorités et limiter à 6 le nombre de déclarations de précautions sur l'étiquette.***

### 2.3. REACH

- Si vous utilisez des substances ou des produits chimiques formulés dans l'Union Européenne, en Norvège, en Islande ou au Liechtenstein, vous devez respecter les exigences le règlement REACH\*.
- Si vous importez des substances ou des polyols formulés, l'entité juridique importatrice doit de se conformer aux exigences d'enregistrement.
- Si vous réimportez ou recevez des produits chimiques provenant de l'Union Européenne, de Norvège, d'Islande ou du Liechtenstein, le règlement REACH exige que vous vérifiiez la conformité de votre fournisseur.
- Toutes les informations pertinentes telles que le numéro d'enregistrement REACH et les usages couverts, sont disponibles dans la fiche de données de sécurité de vos fournisseurs.
- Si vous utilisez des substances chimiques enregistrées dans l'Union Européenne, en Norvège, en Islande ou au Liechtenstein, vous êtes considéré comme un utilisateur aval selon le règlement REACH (CE).
- Le règlement REACH (CE) n'est pas obligatoire si vous utilisez des substances chimiques hors de l'Union Européenne, de la Norvège, de l'Islande et du Liechtenstein.
- Pour les différents scénarios, veuillez consulter les fiches de données de sécurité de votre fournisseur.
- Pour de plus amples informations, veuillez consulter le site : <http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=reach>

\*) REACH est le cadre réglementaire de gestion des substances chimiques pour l'union européenne (CE 1907/2006). Il régle l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des produits chimiques (NDT : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals Substances).

## 2.4. Principaux dangers physiques et chimiques

Par nature, le TDI et le MDI ne sont PAS explosifs, oxydants ou spontanément inflammables à l'air ou à température ambiante (cf. points d'éclair). Il convient toutefois de tenir compte des points suivants :

### Eau

Les TDI et MDI réagissent avec l'eau pour produire du dioxyde de carbone et une substance solide biologiquement et chimiquement inerte appelée polyurée. Bien que cette réaction ne soit pas dangereuse en soi, elle peut induire une pression excessive dans des conteneurs fermés. En cas de contamination des TDI/MDI par de l'eau, il existe un risque d'éclatement des fûts ou GRV. Si aucune mesure corrective n'est prise, la réaction devient plus violente. La chimie de la réaction des diisocyanates avec l'eau, ainsi que l'augmentation de la pression associée, sont décrites dans l'Annexe 1. Comme décrit ci-dessous, la vitesse de réaction avec l'eau est accélérée par la présence d'autres produits chimiques

### Autres produits chimiques

La contamination du TDI ou MDI par d'autres produits chimiques doit être évitée en toutes circonstances !

Les TDI et MDI réagissent avec d'autres produits chimiques tels que les acides, les alcools, les produits alcalins (notamment la soude caustique et l'ammoniac) ainsi que d'autres produits chimiques possédant un ou plusieurs groupes réactifs. La réaction peut libérer de la chaleur entraînant un développement plus intense de vapeur de TDI ou de MDI ainsi que la formation de dioxyde de carbone.

### Caoutchouc et plastiques

Les TDI et MDI attaquent et fragilisent de nombreuses matières plastiques et caoutchouteuses, et ce très rapidement. Bien que cela ne soit pas dangereux en soi, ce phénomène peut provoquer la formation de fissures, notamment sur les flexibles et vêtements de protection. Une attention particulière doit être portée à l'état des gants de protection contre les liquides afin de s'assurer qu'ils ne présentent aucune fissure (cf. section 3.1) dues à l'action des TDI et MDI.

### Réaction au feu

Les TDI et MDI présentent des points d'éclair élevés. Toutefois, en cas d'exposition au feu, à des températures suffisamment élevées pour générer une quantité de vapeur suffisante pour l'ignition, ils brûlent en dégageant des substances volatiles toxiques en cas d'inhalation.

Les TDI et MDI conditionnés un contenant fermé exposé à la chaleur d'un incendie, se décomposent et génèrent une pression susceptible d'entraîner l'explosion du contenant.

## 2.5. Risques pour la santé et premiers secours

Les produits chimiques peuvent présenter un risque sanitaire par inhalation, contact cutané ou oculaire ou par ingestion. Dans le cas des TDI et MDI, l'exposition par inhalation aux vapeurs, aux aérosols et/ou à la poussière constitue le risque principal.

### Inhalation

L'exposition aux vapeurs, aux aérosols et/ou à la poussière est irritante pour les muqueuses nasales, de la gorge, des poumons et des yeux. Plusieurs symptômes peuvent se manifester : larmolement, gorge sèche, oppression au niveau de la poitrine (avec parfois des difficultés respiratoires) et maux de tête. Chez les personnes hyper-réactives ou hypersensibles, ces produits peuvent provoquer une bronchoconstriction (signes et symptômes de l'asthme) pouvant être fatale en l'absence de traitement immédiat.

Les symptômes peuvent apparaître plusieurs heures après l'exposition. Chez les personnes ayant développé une allergie aux MDI et TDI suite à une exposition unique ou répétée, des concentrations très faibles peuvent provoquer l'apparition de signes et de symptômes asthmatiques. Ces personnes doivent éviter de manipuler des TDI ou des MDI.

En cas d'inhalation, les personnes exposées doivent être conduites à l'air libre et, si nécessaire, en cas de détresse respiratoire, une respiration artificielle doit être pratiquée. Ces personnes doivent rester sous surveillance médicale pendant au moins 48 heures.

### Contact avec les yeux

Les TDI et les MDI sous forme de vapeur, d'aérosol ou de poussières sont irritants pour les yeux, provoquant des larmolements et un inconfort. La projection d'éclaboussures de TDI ou de MDI dans les yeux est susceptible de provoquer de graves irritations s'ils ne sont pas immédiatement rincés à grande eau pendant au moins 15 minutes. La victime doit consulter un médecin. Il convient de porter des équipements de protection tels que décrits dans la section 3.1. Les conducteurs et opérateurs sont tenus de porter des lunettes et non des lentilles de contact lors de la manipulation des diisocyanates.

### Contact cutané

Les TDI et MDI peuvent être des irritants cutanés. En cas de contact avec la peau, la zone touchée doit être lavée à l'eau tiède (et au savon). Les vêtements contaminés doivent être immédiatement retirés.

### Ingestion

En cas d'ingestion, ces produits peuvent provoquer de graves irritations de la bouche et de l'estomac. En cas d'ingestion, ne pas faire vomir la victime. Rincer la bouche à l'eau et faire recracher. Ne pas avaler l'eau. Consulter immédiatement un médecin.

**Effets à long terme sur la santé**

L'inhalation et le contact cutané peuvent entraîner une sensibilisation. L'exposition chronique par inhalation peut entraîner une réduction irréversible de la fonction pulmonaire.

Le retour d'expérience dans l'industrie, n'a pas démontré, chez l'homme, de lien entre l'exposition aux TDI et MDI et le développement d'un cancer.

**Informations de sécurité supplémentaires**

Pour de plus amples informations sur la sécurité, consulter les fiches de données de sécurité du fournisseur de TDI ou MDI.

## 3. Équipement de protection individuelle

Tous les vêtements de protection et les équipements d'urgence nécessaires doivent être à disposition lors des opérations de chargement et de déchargement. Le personnel doit être formé à l'usage correct de ces vêtements et de ces équipements. Dès que le conducteur quitte son véhicule, celui-ci doit porter l'équipement de protection individuel minimum exigé par mesure de précaution en cas d'urgence.

### 3.1. Équipement de protection pour la manipulation des TDI et MDI

	<i>Manipulation de contenants fermés</i>	<i>Manipulation/Nettoyage de contenants ouverts</i>	<i>Gestion des déversements</i>
MDI	Casque de protection Combinaison Chaussures/Bottes de sécurité Gants Lunettes de protection	Casque de protection Lunettes de protection Gants étanches aux liquides Chaussures / bottes de sécurité Combinaison	Casque de protection Appareil respiratoire autonome Gants étanches aux liquides Chaussures / bottes de sécurité Combinaison chimique intégrale
TDI		Casque de protection Masque intégral avec filtre approprié : <b>AP2 minimum</b> Gants étanches aux liquides Chaussures / bottes de sécurité Combinaison chimique intégrale	

Il est important de prendre part à des programmes de formation spécifiques aux TDI / MDI tels que les programmes « Walk the Talk » pour passer de la parole aux actes.



Pour de plus amples informations, veuillez consulter le site Internet de l'ISOPA (<http://www.isopa.org>).

### 3.2. Équipement en cas d'urgence

En cas de rejet accidentel (déversement par exemple), toutes les personnes intervenant sur l'incident doivent porter les équipements de protection décrits dans la section 3.1.

### **3.3. Manipulation par très hautes températures exterieure (> 40°C)**

Bien qu'il soit très inconfortable de porter les équipements de protection individuels lorsque les températures extérieures sont élevées, le port de ces EPI est obligatoire (cf. section 3.1).

Si nécessaire, le travail doit être interrompu afin d'éviter la fatigue des opérateurs et les risques de vertiges ou d'évanouissements. Lors d'interventions sur des incidents liés à un déversement, le remplacement régulier des opérateurs doit être envisagé afin de prendre en compte leur bien-être.

## 4. Manipulation du TDI ou MDI conditionné en fûts en acier et du MDI conditionné en conteneurs semi-vrac (GRV)

### 4.1. Fûts

Les diisocyanates sont expédiés en fûts de **215 litres** avec couvercle non amovible (UN/1A1\*). Ces fûts sont équipés d'une bonde de  $\frac{3}{4}$  pouce pour la ventilation et d'une bonde de 2 pouces pour le remplissage ou la vidange. Les fûts à couvercle amovible (ouverture totale) ne doivent jamais être utilisés pour les diisocyanates.



**\*) Le secteur industriel a convenu de n'utiliser que des emballages certifiés par l'ONU. Pour le cas du TDI, il s'agit d'une obligation légale.**

Dans certaines zones géographiques, l'utilisation de camions chauffés peut être nécessaire pour le transport de fûts de diisocyanates. Les fûts doivent être stockés dans des endroits bien aérés et, selon la qualité et le mélange de produits, les fûts doivent être stockés à température ambiante ou dans une zone à température régulée équipée d'un système de confinement des déversements.

La zone de stockage idéale inclut un système de confinement étanche pouvant accueillir un volume supérieur au contenu d'un seul fût. Les fûts conditionnés sur des palettes adaptées peuvent être gerbées. La zone de stockage doit être conforme aux réglementations nationales et locales.

Il est souhaitable que les produits soient extraits des fûts par pompage, toutefois, celui-ci ne doit jamais se faire par une mise sous pression destinée à transférer les liquides. Si le fût n'est pas vidé en une seule fois, il est absolument nécessaire d'éviter toute contamination par l'humidité atmosphérique du diisocyanate restant. Une contamination, même faible, par de l'eau ou toute autre substance étrangère pourrait

entraîner une surpression conduisant à une défaillance catastrophique du fût. En cas de suspicion de contamination, ne pas refermer un fût.

L'élimination des fûts vides par l'intermédiaire d'un service de reconditionnement approuvé doit être privilégiée. Si le fût n'est pas recyclé, le fût doit être vidé, correctement neutralisé et son étiquette retirée et être broyé afin d'éviter sa réutilisation.

#### **4.1.1. Réception des produits**

Les étiquettes appliquées sur les fûts doivent toujours correspondre aux informations notées sur les bordereaux de livraison.

Le propriétaire de l'installation recevant les fûts doit avoir mis en place des procédures écrites couvrant tous les aspects du déchargement des diisocyanates. Il est nécessaire de mettre en place des procédures spécifiques indiquant la répartition des responsabilités entre le conducteur et le réceptionnaire de la cargaison. Il est particulièrement important que les situations suivantes soient traitées :

- Risque de chute des fûts à l'ouverture des portes du conteneur,
- Inspection des fûts afin d'identifier la présence éventuelle de dommages ou de fuites. Le type de dommages et leur étendue doivent être consignés sur le document de transport et de livraison qui seront contresignés par le conducteur,
- Il est recommandé que le déchargement ne soit pas effectué par un personnel seul et de privilégier la présence d'une deuxième personne pouvant porter assistance en cas de déversement ou d'incident.

Le conducteur est responsable vis à vis de son employeur de la protection de l'intégrité de son véhicule. Le réceptionnaire de la cargaison est responsable de veiller à ce que le produit soit déchargé au bon endroit de stockage de manière à éliminer tout risque pour les personnes, les alentours, l'environnement et le produit. Il est important que le conducteur et le réceptionnaire collaborent à chaque étape du processus de déchargement afin que celui-ci se passe en toute sécurité. En cas de besoin, le scénario de chargement et de déchargement des diisocyanates, incluant la manipulation des emballages, selon le règlement REACH est disponible sur la FDS de votre fournisseur.

#### **4.1.2. Vidange des fûts**

La vidange correcte des fûts afin de veiller à ce que la totalité du contenu de chaque fût soit utilisée est l'un des aspects les plus importants d'une bonne gestion des fûts dont le site de réception est responsable. Cette opération a un impact sur le coût, la conformité réglementaire et la responsabilité juridique. Il est donc fortement recommandé de mettre en place des mesures de contrôle de la qualité afin d'effectuer les contrôles nécessaires régulièrement. Un « fût vide » est un fût bien égoutté. Cela signifie que le fût a été vidé selon les pratiques couramment utilisées pour la vidange d'un fût du diisocyanate qu'il contient (notamment en versant, en pompant ou en aspirant le contenu). La présence de résidus de diisocyanates dans un fût alors qu'ils pourraient être utilisés représente une perte de profit car il s'agit d'un produit qui a été payé. De plus, l'élimination de ces résidus a un coût.

Les étiquettes du produit ne doivent pas être retirées. Il s'agit d'une exigence du règlement européen pour tous les fûts ayant auparavant contenu du diisocyanate. Ces étiquettes sont requises afin de communiquer toutes les informations de danger et de sécurité aux personnes manipulant un fût plein ou vidé susceptible de contenir des résidus.

Les fûts vides doivent être hermétiquement fermés avec toutes les bondes en place. L'extérieur des fûts doit être propre. Ils doivent être entreposés dans une zone équipée d'un système de confinement des déversements, à l'abri et au sec.

Il est important de noter que les recommandations pour vidanger les fûts, les décontaminer, de replacer les bondes et de les stocker à l'abri sont essentielles pour une gestion en toute sécurité des fûts de diisocyanate usagés. En cas de vidange ou de décontamination incorrecte, et en présence d'humidité, il y a risque de surpression du fût. Les fûts vides doivent être inspectés visuellement à intervalles réguliers afin de vérifier l'absence des signes d'une augmentation de la pression interne. En cas de constatation d'une augmentation de la pression interne, un opérateur portant ses EPI doit avec précaution desserrer une des bondes pour permettre la libération de la pression SANS toutefois que la bonde ne soit éjectée avec force du couvercle.

#### **4.1.3. Procédures de vidange**

En fin de vidange d'un fût à l'aide de pompes ordinaires, le produit contenu dans le flexible de pompage, sur le fond et sur les parois du fût représente de 1 à 5 litres de résidus. Cette quantité de matière dangereuse est trop importante pour que la décontamination se fasse correctement et en toute sécurité. Une des façons de réduire cette quantité de résidu est d'utiliser des pompes équipées de clapet anti-retour à la base du flexible de pompage. Selon le produit, sa température et sa viscosité, il est possible d'arriver à une quantité résiduelle de produit de 400 à 1000 g.

#### **4.1.4. Chauffage des fûts de diisocyanate**

Il est parfois nécessaire de chauffer les diisocyanates pour faciliter le transfert du produit contenu dans le fût. Recommandations pour le chauffage des fûts de diisocyanate en toute sécurité : chaque situation peut être différente suivant les équipements et l'expertise à disposition sur le site.

- S'assurer que les deux bondes (¾ et 2 pouces) sont correctement serrées (à l'aide d'une clé). Les diisocyanates réagissent à l'humidité (y compris à l'humidité atmosphérique) pour former du dioxyde de carbone susceptible d'entraîner une dangereuse accumulation de pression dans le ou les fûts. Ne pas placer les fûts dans un bain d'eau ou dans une étuve. Placer le ou les fûts dans une zone tempérée ou une chambre chaude maintenant une température constante au-dessus du point de solidification. Le temps nécessaire au chauffage des diisocyanates dépend de la température de la pièce de stockage, de la source de chaleur et de la circulation de l'air.
- Il n'est pas recommandé d'utiliser des dispositifs de chauffage électriques destinés à être placés sur l'extérieur du fût. Ce système provoque une augmentation de température très localisée du produit chimique pouvant conduire à la formation de dimères. Il est donc préférable d'utiliser une chambre chaude. Afin de permettre une

bonne circulation de l'air chaud, les fûts doivent être placés sur des palettes. Celles-ci doivent être correctement réparties dans la chambre chaude pour des résultats de chauffage optimums.

- Les unités de chauffage par induction pour les fûts individuels sont peu énergivores. Leurs températures de contact sont peu élevées et les diisocyanates fondent plus rapidement qu'en chambre chaude traditionnelle.
- La surchauffe d'un fût peut entraîner une réaction en chaîne incontrôlée voire un début d'incendie. La température maximale dans une chambre chaude destinée à chauffer les fûts de diisocyanates ne doit pas dépasser 80 °C. Pour les GRV, la température ne doit pas dépasser 60 °C en raison des propriétés du matériau de fabrication.
- Les diisocyanates sont constitués d'isomères présentant des points de solidification différents, il est donc recommandé de bien agiter le produit après chauffage afin de garantir une température et un mélange uniformes. Pour ce faire, utiliser un mélangeur rotatif externe pour éviter d'ouvrir le fût. Si la bonde doit être retirée afin de mélanger le produit après chauffage par des moyens mécaniques, une ventilation adéquate ainsi que le port des équipements de protection individuels indiqués dans la section 3.1 sont nécessaires.
- Surveiller les fûts pendant le chauffage afin de pouvoir détecter tout incident tel que des déformations. En cas d'anomalie, arrêter le chauffage immédiatement. Les fûts bombés présentant des déformations sont potentiellement dangereux et doivent être uniquement manipulés par du personnel qualifié.
- Après chauffage, essuyer toute trace d'humidité sur la partie supérieure des fûts avant ouverture. Placer les fûts dans un endroit bien ventilé et, en veillant à porter les équipements de protection individuels appropriés, ouvrir lentement la bonde afin d'évacuer toute accumulation éventuelle de pression provoquée par le processus de chauffage.

#### **4.2. Grand Recipient Vrac (GRV) (MDI uniquement)**

Les MDI peuvent être transportés en Grand Récipient Vrac (cuves GRV). La capacité des GRV est d'environ 1 000 litres. Ils sont généralement constitués d'une cuve en polyéthylène haute densité logée à l'intérieur d'une cage en acier destinée à protéger la cuve. La vidange se fait par la partie inférieure par l'intermédiaire d'un raccord Camlock® de 2 pouces équipé d'un bouchon. Le remplissage est effectué par l'orifice supérieur fileté de 6 pouces standard équipé d'un couvercle à visser. Voir l'annexe 2. Ces conteneurs doivent être stockés dans un endroit sec et à une température maintenue au-dessus de leur température de solidification. Consulter les FDS de chaque produit pour en connaître les plages de température de stockage ainsi que la durée de vie du produit. La zone de stockage doit permettre de protéger les conteneurs de tout dommage physique susceptibles d'entraîner une fuite ou un déversement. La zone de stockage idéale inclut un système de confinement étanche capable d'accueillir un volume supérieur au contenu d'un seul GRV et doit être conforme aux réglementations locales.

Il est interdit d'utiliser des GRV pour le transport de matières toxiques de classe 6.1, groupe d'emballage I. Bien que le TDI fasse partie de la classe 6.1, groupe d'emballage II, **il est fortement recommandé de ne pas utiliser les GRV pour le transport et le stockage du TDI**. Les membres de l'ISOPA ne transportent le TDI qu'en vrac ou en fûts. Une des principales raisons de la non-utilisation des GRV pour le transport du TDI est la quantité déversée en cas de perforation du conteneur ou autre dommage.

#### 4.2.1. Réception des produits

Le nombre de conteneurs GRV reçus doit être comparé et correspondre aux informations notées sur les bordereaux de livraison.

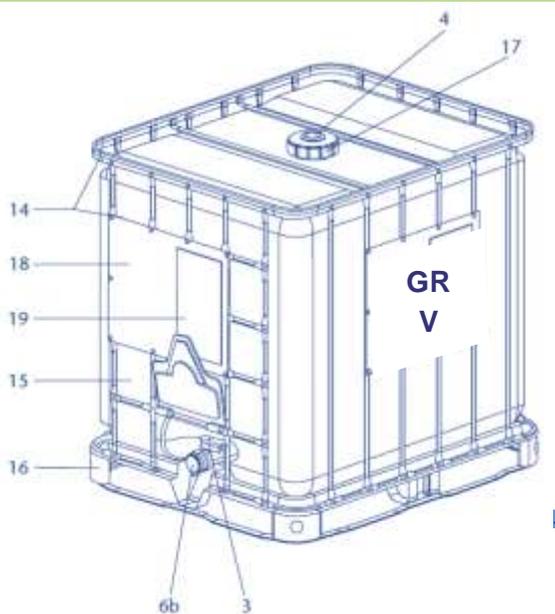
Chaque GRV reçu doit être examiné en suivant une liste de contrôle permettant de vérifier l'absence de dommages lors du transport ainsi que l'intégrité des raccords de vidange, des évents et des joints. Le type et l'étendue des éventuels dommages ou défauts constatés doivent être consignés sur les bordereaux de livraison et contresignés par le transporteur (conducteur).

En cas de fuite visible, la procédure d'intervention d'urgence adaptée doit être immédiatement activée.

Le type et l'étendue des éventuels dommages ou défauts constatés doivent être consignés sur les bordereaux de livraison et contresignés par le livreur.

#### Liste de contrôle à réception de conteneurs semi-vrac (GRV)

Numéro sur le GRV :	Commentaires	
	Oui	Non
14	La cage de protection est-elle endommagée ?	
15	La cuve est-elle endommagée ?	
3	Le robinet de vidange est-il fermé ?	
16	La palette est-elle endommagée ?	
6b	Le capuchon de protection est-il fermé ?	
17	Le couvercle supérieur est-il fermé ?	
4	La bonde est-elle serrée ?	
18	L'étiquetage du produit ou de transport est-il correct ?	
19	L'étiquetage correspond-il aux bordereaux de livraison ?	



#### 4.2.2. Vidange des GRV

##### Avant la vidange

Avant de procéder à la vidange, retirer le bouchon (4) pour éviter tout dommage dû à un problème de sous-pression, le débit d'air entrant doit être identique au débit du liquide sortant (voir diagrammes). Enlever le capuchon de protection (6b) du raccord (6a) ainsi que les plombs du fabricant le cas échéant. Retirer le bouchon de la connexion du système de vidange de l'installation de réception. Installer le raccord du site au raccord de vidange du GRV (6a).

Ouvrir le robinet de vidange (3).

##### Après la vidange

Une fois le GRV complètement vide, fermer le robinet de vidange (3). Retirer le raccord du système de vidange de l'installation de réception, nettoyer le raccord de vidange (6a) et remettre immédiatement le capuchon de protection (6b). Il est recommandé de sceller à nouveau le capuchon de protection (6b). Replacer la bonde (4)

Replacer le bouchon sur le raccord du système de vidange de l'installation réceptrice.

#### 4.2.3. Réutilisation des GRV

##### A Transport unique

S'il est convenu à l'avance que le GRV n'est destiné à être utilisé que pour un seul transport, il incombe au client de veiller à ce que le conteneur soit complètement vidé et d'assurer l'élimination. L'élimination doit être effectuée par une entreprise de recyclage ou de reconditionnement agréée ou par le service de recyclage d'un fabricant de GRV.

##### B Transports multiples

Lorsqu'il est prévu que le GRV sera réutilisé après vidange, il est nécessaire d'en nettoyer l'extérieur et de l'étiqueter correctement. Le fournisseur du produit doit alors être contacté afin d'organiser le retour du conteneur.

##### C Mise à jour des dispositions relatives à la réutilisation, le recyclage ou l'élimination par rapport aux méthodes en vigueur

Il est fortement recommandé de réutiliser les conteneurs GRV composites en tant que contenant pour transports multiples. Toutefois, dans certains cas, la distance de retour du conteneur peut être telle que ce retour n'est plus rentable ou, le conteneur peut avoir été endommagé et ne plus être adapté à une réutilisation.

Il doit être convenu à l'avance si le conteneur GRV est destiné à être renvoyé pour réutilisation (sa collecte peut donc être organisée par le fournisseur du produit) ou si le client est responsable de son élimination en toute sécurité conformément aux exigences légales.

## Élimination

Le recyclage et l'élimination de tous les déchets plastiques ou chimiques doivent être réalisés en conformité avec la réglementation nationale et un certificat doit être fourni en conséquence. Les circuits de recyclage et d'élimination doivent être pris en compte dans des procédures écrites, des dossiers vérifiables et un audit des entreprises.

### 4.3. Nettoyage des déversements (faibles/importants)

Les déversements de MDI ou de TDI requièrent l'intervention immédiate d'un personnel formé et qualifié. Les personnes non formées doivent immédiatement quitter la zone et informer le personnel d'intervention d'urgence concerné. En cas de besoin d'assistance, appeler le numéro d'urgence (24h/24) du fournisseur.

#### Déversement ou fuite :

- Toujours porter un équipement de protection individuel (EPI) – cf. section 3.1
- Ne pas inhaler les vapeurs ou les fumées.
- Si possible, sans prendre de risque personnel tenter d'empêcher la contamination des sols et des eaux de surface.
- En cas de déversement à l'extérieur, évacuer la zone en s'assurant que le personnel soit regroupé contre le vent.
- En cas de déversement dans un espace confiné, bien ventiler la zone contaminée.
- Contenir ou couvrir le déversement.

Tout déversement doit être contenu aussi rapidement que possible. Les bassins de confinement peuvent être constitués de sable, de terre ou de tout autre matériau de rétention. Des récipients de faible hauteur doivent être utilisés pour recueillir tout déversement en cours. Essayer d'éviter la pénétration du produit dans les circuits d'évacuation d'eau. Les diisocyanates réagissent à l'eau pour former des polyuréées insolubles susceptibles de colmater ces circuits. Si malgré cela, le produit s'écoule dans le circuit d'évacuation, il doit être pompé et transféré dans des cuves ouvertes le plus rapidement possible.

En cas de fûts ou de conteneurs GRV endommagés ou présentant une fuite, toutes les mesures de précautions doivent être prises et suivies à la lettre. La fuite peut être contenue en restaurant l'étanchéité du conteneur et/ou en positionnant celui-ci de façon à ce que le point de fuite soit placé au-dessus du niveau du produit. Il est nécessaire de prévoir de nouveaux GRV, de nouveaux fûts ou des fûts surdimensionnés pour remplacer les conteneurs endommagés.

Les perforations mineures peuvent être colmatées à l'aide de joints, de blocs de matériaux résistants (bois, PTFE ou caoutchouc néoprène).

Une fois le produit contenu et transféré en toute sécurité, tous les matériaux absorbants et les produits de décontamination doivent être rassemblés dans des fûts ouverts. Ceux-ci seront amenés vers un site spécialisé pour une élimination en toute sécurité une fois la réaction chimique terminée.

Neutraliser la surface affectée à l'aide d'un décontaminant liquide et tester l'atmosphère afin de vérifier l'absence de vapeurs de diisocyanates résiduelles. La zone affectée peut alors être réutilisée en toute sécurité.

#### **Absorbants**

- Matières minérales
- Oilsorb
- Vermiculite
- Sable

#### **Liquide de décontamination :**

Carbonate de sodium	5 – 10 %.
Détergent liquide	0,2 – 2 %
Eau	en complément jusqu'à 100

#### **Équipement spécifique de gestion des fûts et GRV**

- Fûts surdimensionnés munis d'un orifice de purge d'air en partie supérieure. Si ces fûts doivent être transportés, ils doivent être conformes aux exigences légales en matière de transport de matières dangereuses.
- Pique pour percement des fûts bombés

Pour les GRV les robinets de vidange, les couvercles, les points de chargement et les joints doivent être minutieusement inspectés. Si aucun de ces éléments ne présente de dommage et que la palette est en bon état, le conteneur peut continuer à être utilisé pour le transport de ces produits chimiques.

## 5. Stockage

### 5.1. Informations générales

- Les GRV et les fûts doivent uniquement être déplacés à l'aide de chariots élévateurs ayant une longueur de fourches d'au moins 1,20 m. En conséquence, seul un équipement de levage équipé d'un dispositif de retenue adapté doit être utilisé.
- Le gerbage des fûts ou des GRV doit être fait en conformité avec les caractéristiques respectives de ces contenants (se référer aux caractéristiques techniques). Généralement : 2 GRV – 3 fûts
- Pendant le stockage, toutes les réglementations en vigueur et les informations de la fiche de données de sécurité doivent être respectées. Les GRV et les fûts doivent être stockés à l'abri et dans un espace équipé d'un système de confinement répondant aux obligations légales ou de dimensions suffisantes pour contenir le volume d'au moins un GRV ou fût ou 10 % de la quantité totale stockée (en respectant la plus stricte des deux conditions).
- En cas de fuite visible d'un GRV ou d'un fût, la procédure d'intervention d'urgence adaptée doit être immédiatement mise en place.
- Les conteneurs de secours porteront de plus la mention « SECOURS ».

### 5.2. Directive Seveso (directive européenne sur les risques d'accidents majeurs)

La première directive sur les risques d'accidents majeurs de certaines activités industrielles (82/501/CEE) a été adoptée en 1982. Elle a été modifiée à plusieurs reprises depuis et est généralement connue sous le nom « Directive Seveso ». Elle fournit des règles uniformes pour les membres de la Communauté européenne concernant :

- La prévention des accidents industriels majeurs ou la limitation des dommages en cas d'accident, et
- La prévention des dommages à l'environnement.

La Directive du Conseil dans sa version actuelle est de la plus haute importance pour tous les membres de l'industrie du polyuréthane mettant en œuvre et stockant des TDI en quantités supérieures à la limite définie, qui est actuellement de 10 tonnes.

La directive ne s'applique qu'aux États membres de l'Union européenne, mais peut être supplantée par la législation nationale. Les pays ne faisant pas partie de l'Union européenne peuvent également décider de mettre en œuvre une approche similaire.

Dans tous les cas, la direction de l'usine doit prendre des mesures et être capable à tout moment de prouver aux autorités, le cas échéant :

- qu'elle a identifié les risques d'accidents majeurs
- qu'elle a adopté des mesures de sécurité appropriées, et

- qu'elle a délivré des informations de sécurité et une formation adaptée aux personnes travaillant sur le site ainsi que des équipements appropriés :
- - pour prévenir les accidents majeurs (ex, déversements et émissions durant le déchargement)
- - pour prendre les mesures appropriées en cas d'accident, et
- - pour limiter les conséquences pour l'homme et l'environnement en cas d'accident.

### **Règlementations nationale et locale**

Le destinataire du produit doit s'assurer que les exigences nationales et/ou locales sont respectées, notamment en termes d'autorisation locale de manipulation et de stockage de matières et de préparations toxiques.

## **5.3. Conditions de stockage**

### **Séparation**

La réglementation exige une séparation des risques dans les installations de stockage. Ces exigences peuvent différer d'un pays à l'autre. Il est toutefois recommandé de séparer les diisocyanates des denrées alimentaires. Il est également recommandé de stocker les diisocyanates à l'écart des matières oxydantes, corrosives ou inflammables.

### **Température**

La température de stockage (généralement la température ambiante) des diisocyanates doit être comprise dans la plage spécifiée dans les documents de données techniques transmis par le fournisseur. À l'exception du cas du MDI monomère, du TDI 100 % et de son isomère 2,4 à 95 %, la température de stockage sera supérieure à 20 °C. En cas de stockage des produits hors des plages spécifiées par le fournisseur, la qualité du produit est susceptible d'être altérée.

### **Humidité**

Le produit doit être conservé hermétiquement fermé de façon à éviter tout risque de réaction à l'humidité ou à l'eau. Par conséquent, il est fortement conseillé de stocker les contenants à l'intérieur d'un bâtiment et non à l'extérieur.

## 6. Gestion responsable des fûts de diisocyanate en acier vides

### 6.1. Vidange des résidus

Chaque fût doit être vidé à une température comprise entre 20 et 30 °C pendant environ 2 à 3 heures. Pour le cas du MDI monomère, chaque fût doit être vidé à une température comprise entre 45 et 60 °C. En raison de l'émission potentielle de vapeurs dangereuses, il est primordial d'effectuer ces manipulations dans un endroit correctement ventilé en portant les EPI appropriés.

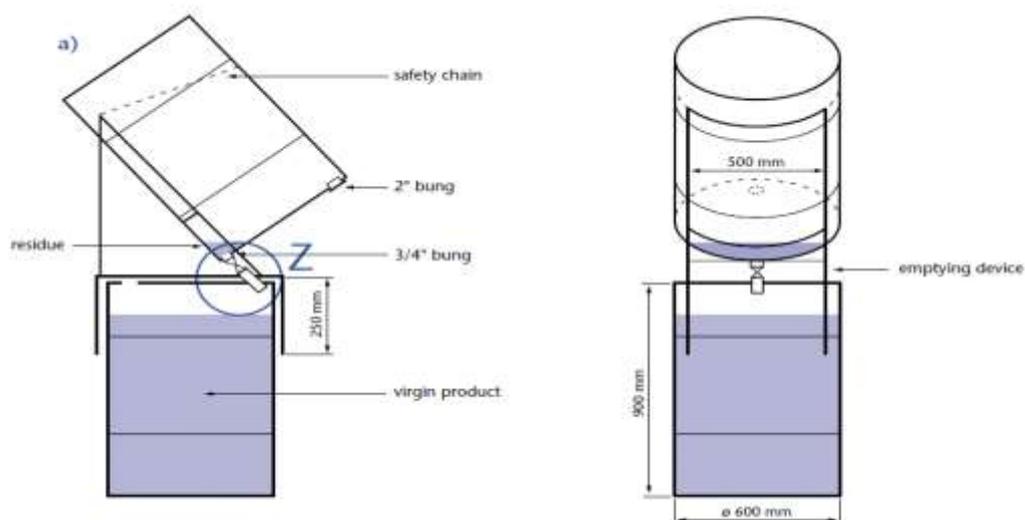
#### Option 1

Pour cette opération de vidange, il est utile de faire appel à un dispositif de vidange de fût afin de pouvoir correctement maintenir le fût dans la position indiquée sur le schéma ci-dessous.

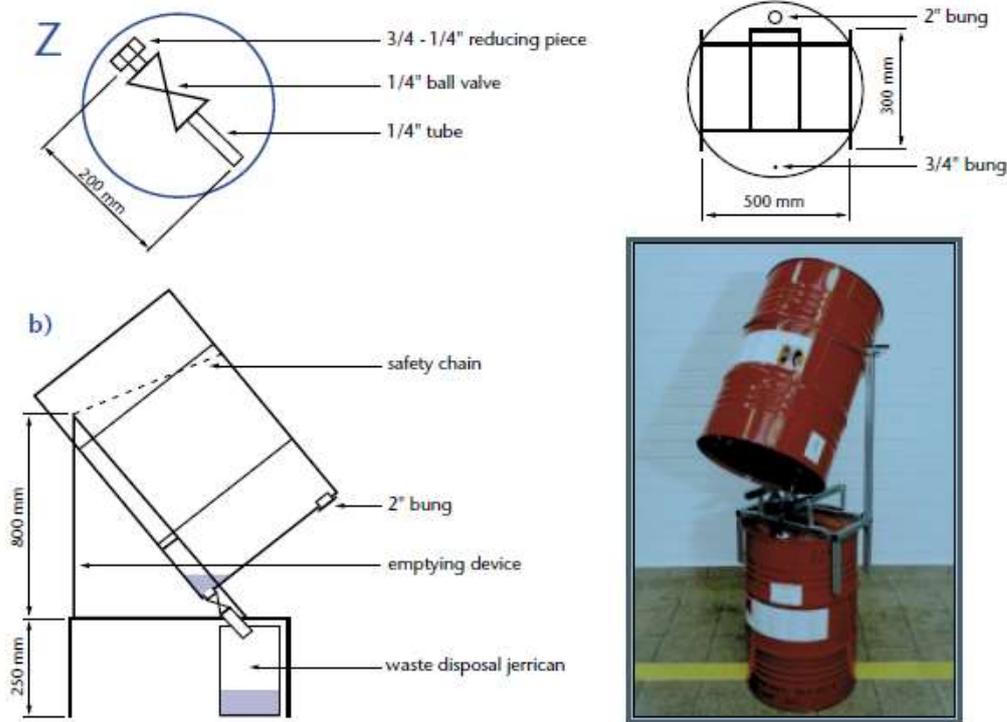
Combiné à un réducteur adapté associé à un flexible et à un robinet à boule il permet de transférer tous les résidus dans un fût contenant du produit utilisable ou directement dans un bidon de récupération des déchets. Ce réducteur doit être vissé dans la bonde du fût à vider et directement connecté à une bonde adaptée en s'assurant que celui-ci est bien ajusté afin d'éviter toute émission de vapeur du fût de collecte ou du bidon de récupération. Cette procédure applicable au MDI, mais elle est particulièrement importante pour le TDI. Une fois le fût vidé, le robinet à boule doit être fermé, le fût remis à la verticale, le réducteur retiré et l'orifice de bonde fermé.

**Vidange de fûts de TDI/MDI par l'orifice de bonde  $\frac{3}{4}$  ou 2 pouces dans :**

- a) un fût contenant le produit utilisable ou**
- b) des bidons ou fûts de récupération de déchets (5 à 60 litres)**



## Emptying device: système de vidange



Reducing piece: réducteur

Ball valve: robinet à boule

Tube: Flexible

Safety chain: chaîne de sécurité

Bung: bonde

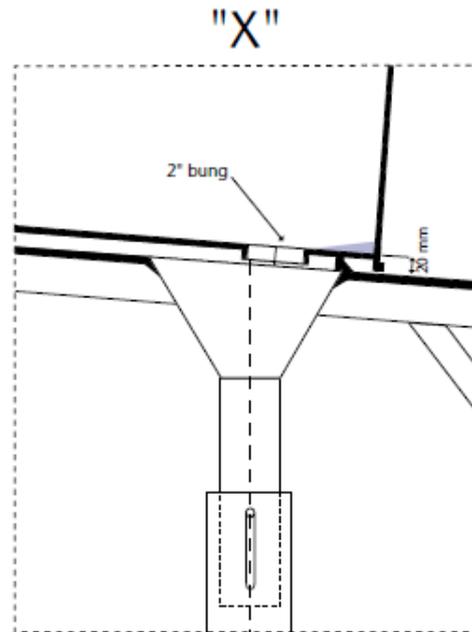
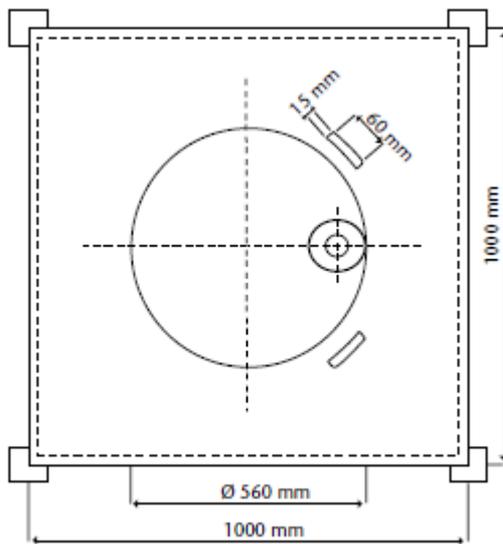
Virgin product: Produit vierge

Waste disposal jerrican: bidon d'élimination de déchets

### Option 2

Autre procédé de réduction de la libération de vapeurs durant la vidange, utiliser une plate-forme inclinée munie d'un cercle en saillie permettant de centrer le fût, et d'un entonnoir pour récupérer le diisocyanate comme indiqué sur le schéma ci-dessous. Pour de plus grandes quantités de résidu, ils doivent être versés directement dans l'entonnoir avant de placer le fût sur le cercle, l'orifice de la bonde étant toujours bien positionnée au-dessus de l'entonnoir. Le contact quasiment étanche entre le cercle et la partie ouverte du fût évite toute émission de vapeurs de diisocyanate pendant la vidange des résidus dans le contenant de récupération par l'intermédiaire de l'entonnoir. Après la vidange, le fût doit être remis à la verticale et la bonde fermée. Afin d'éviter toute émission de vapeurs, le cercle doit être fermé par un couvercle si aucun fût n'est en cours de vidange. Afin d'éviter tout déversement, la procédure doit être bien contrôlée et l'installation d'une alarme de trop-plein peut être envisagée.

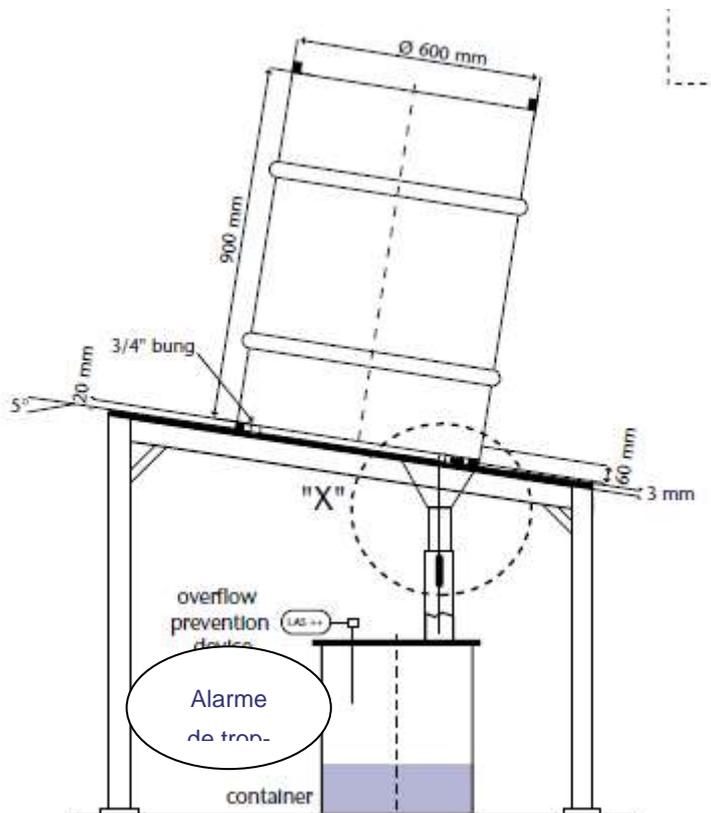
**Vidange d'un fût de TDI/MDI via la bonde de 2 pouces dans un conteneur ou un fût d'élimination des déchets (5 à 60 litres)**



Bung: bonde

Overflow prevention device: Dispositif anti trop-plein

Container: Contenant



## 6.2. Produits et procédés de décontamination

### Introduction

L'élimination de tous les résidus et une température adaptée sont les points clés d'une décontamination réussie. Une attention particulière doit être portée à la température dans la partie inférieure du fût. Le stockage des fûts à décontaminer sur une palette en bois aura un effet positif. En effet la température à la base du fût et donc celle du produit seront plus élevées que si le fût est placé directement au sol.

Pour le MDI monomère, la décontamination doit être effectuée dans une chambre chaude à une température comprise entre 45 et 60 °C.

Les diisocyanates ayant une viscosité supérieure à 150 mPa s (PMDI, prépolymères), requièrent une température comprise entre 25 et 30 °C.

Une température comprise entre 20 et 25 °C est suffisante pour les autres diisocyanates à l'exception du TDI à 100 % et de son isomère 2,4 à 95 % pour lesquels la température recommandée est de 30 °C (leur température de solidification étant de 22 °C).

Les fûts doivent également avoir été stockés en position verticale pendant au moins deux heures pour laisser le produit s'écouler le long des parois et atteindre le fond du fût.

La méthode privilégiée sera celle utilisant du carbonate de sodium comme produit de décontamination qui est lui-même réutilisable

### Méthode

Deux litres de produit sont nécessaires pour la décontamination d'un fût. Ce liquide est généralement constitué d'une solution aqueuse contenant 5 à 10 % de carbonate de sodium et 0,2 à 2 % de savon liquide.

Usez de prudence ! Le liquide contient des traces de TDA (Toluenediamine), qui est classé dans les substances cancérigènes de catégorie 2. Le TDA se désagrège lentement en présence d'air et de la lumière du soleil.

## Procédure de décontamination

### Étapes de décontamination à suivre :

- Étape 1** L'opérateur doit porter son EPI comme indiqué en section 3.1.
- Étape 2** Préparation de la solution de décontamination, comme indiqué précédemment.
- Étape 3** Vérifier si le fût est totalement vide en le pesant.  
Ouverture du fût :  
Après avoir vérifié que la ventilation est appropriée, ouvrir avec précaution la bonde de 2 pouces. Il est possible qu'une légère pression subsiste dans le fût en raison des variations thermiques.
- Étape 4** Verser 5 litres de la solution de décontamination dans le fût, excepté dans le cas où celui-ci contient plus d'un litre de produit résiduel.
- Étape 5** Rotation du fût :  
Fermer correctement la bonde, mettre le fût sur le côté et le faire rouler au moins quatre fois sur lui-même, le mettre à l'envers pendant quelques instants puis le remettre à nouveau en position verticale.
- Étape 6** Réouverture du fût :  
Une légère pression est créée dans le fût en raison de la réaction chimique qui commence. Dévisser légèrement le bouchon de la bonde de 2 pouces sans le retirer afin d'éviter toute accumulation de pression<sup>1</sup>.
- Étape 7** Répéter les étapes 5 et 6.
- Étape 8** Après deux heures, répéter les étapes 5 et 6 à trois reprises.
- Étape 9** Au bout de 24 heures, bien mélanger la phase solide et la phase liquide contenues dans le fût.
- Étape 10** Répéter l'étape 9 pendant les deux jours suivants (le fût doit être stocké à des températures > 20°C afin d'être sûr que la réaction soit complète).
- Étape 11** Décanter le liquide et le séparer de la phase solide. Le liquide devra être stocké dans un fût supplémentaire et sera réutilisé pour la

---

<sup>1</sup> Ne pas laisser le fût fermé pendant une durée de plus de quelques minutes, en effet la pression risque de s'accumuler et provoquer la rupture du fût.

décontamination du fût suivant<sup>2</sup>.

**Étape 12** Laisser le fût décanter à l'abri pendant au moins une semaine.  
Notez que la réutilisation des fûts n'est pas recommandée, notamment pour un usage non industriel

### **Contenu du fût**

Les différents résidus de diisocyanate sont transformés par la solution de décontamination en polyurée et polyuréthanes inoffensifs et en dioxyde de carbone. Ces composés peuvent demeurer dans le fût, mélangés à la solution de décontamination résiduelle, ils seront ensuite récupérés par une entreprise de reconditionnement ou de recyclage des fûts.

### **Identification des fûts décontaminés**

Après décontamination, il est fortement recommandé d'identifier les fûts afin de permettre au transitaire, à l'entreprise de reconditionnement ou de recyclage de les reconnaître comme étant décontaminés.

---

<sup>2</sup> Usez de prudence ! Le liquide contient des traces de TDA (Toluenediamine), qui est classé dans les substances cancérigènes de catégorie 2. Le TDA se désagrège lentement en présence d'air et de la lumière du soleil.

## 7. Conditionnement recommandé

Tous les dispositifs de conditionnement utilisés pour le TDI doivent être certifiés ONU. L'ISOPA recommande également d'utiliser des emballages certifiés ONU pour le MDI.

### 7.1. Caractéristiques des fûts

Il est important de noter que le producteur est responsable de la sélection du contenant adapté sur la base de toutes les informations à sa disposition, incluant les applications spécifiques, la conformité réglementaire, la compatibilité avec le produit et avec les conditions de transport. L'ONU indique que les TDI peuvent être transportés dans des contenants estampillés ONU Groupe II, qui correspond à la catégorie Y. Pour des raisons de sécurité, il est plus courant d'utiliser le marquage X 1.2/250. Le MDI peut être transporté dans des contenants de catégorie Z, groupe III, mais pour des raisons de sécurité, le X 1.2/250 est recommandé.

Les performances minimales doivent être les suivantes :

- Étanchéité à l'air jusqu'à une pression de 30 kPa
- Étanchéité aux liquides jusqu'à une pression de 250 kPa
- Étanchéité aux liquides après une chute de 1,8 m (1,5 x 1,2)
- Aucune déformation du plastique après gerbage de 3 fûts

Les fûts reconditionnés ne peuvent être utilisés

Il est également recommandé d'utiliser

- Une double rondelle pour les filetages octogonaux
- Des fûts ayant satisfait aux exigences du test à l'hélium

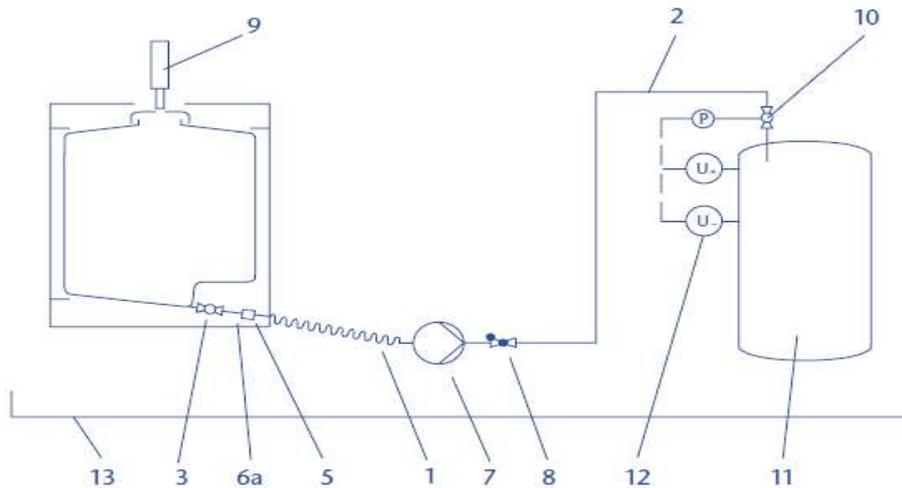
### 7.2. Recommandations de conception des GRV composites prévus pour le MDI polymère et ses dérivés ainsi que pour les polyols base, mélangés et formulés

Cf. Annexe 2

### 7.3. Recommandations pour les systèmes de transfert de produit pour les GRV

La vidange est effectuée de manière plus efficace en évitant tout contact cutané avec le produit et toute migration de l'humidité ainsi que toute inhalation des vapeurs.

IL est donc préférable d'utiliser un système de pompage étanche avec vidange par le bas par l'intermédiaire d'une bonde de 2 pouces standardisée.



1	Flexible de sortie
2	Ligne de remplissage
3	Vanne de vidange
4	Bonde
5	Raccord femelle du flexible
6a	Raccord mâle de sortie
6b	Capuchon de protection
7	Pompe
8	Clapet anti-retour
9	Cartouche de déshydratant (facultatif)
10	Robinet d'arrêt
11	Cuve de réception
12	Capteur de niveau
13	Cuve de confinement

Le schéma ci-dessus présente la manière de transférer le produit du conteneur jusqu'à la cuve de réception. Un système de transfert approprié est présenté ci-dessous : la bonde (4) a été remplacée par une cartouche de déshydratant (9) et le capuchon de protection (6b) a été retiré.

## 8. Plan d'aide mutuelle ISOPA pour la fourniture d'assistance en cas de problèmes lors du transport ou du déchargement

Dans de nombreux pays européens, des plans nationaux d'intervention d'urgence sont en place en cas de problèmes impliquant des matières dangereuses. Ces plans sont prioritaires sur tout conseil ou toute recommandation donnés dans ce chapitre. En outre, un système européen d'intervention d'urgence organisé par le CEFIC (Conseil européen de l'industrie chimique, intervention lors des situations d'urgence lors d'un transport de produit chimique = ICE) combinant les plans nationaux et les plans pour les groupes de produits spéciaux a déjà été établi.

Les informations données ci-après concernent le Programme d'intervention d'urgence de l'ISOPA intégré à l'ICE.

### 8.1. Objectif et champ d'application

Le programme de l'ISOPA est spécialement conçu pour les incidents survenant pendant le transport et le déchargement des TDI et MDI. Il fournit des informations sur le caractère particulier de ces produits et propose des conseils de formation pour le personnel amené à les manipuler.

Son champ d'action couvre tous les pays européens, car la capacité d'une entreprise de produit chimique individuelle à proposer rapidement des conseils experts sur le lieu d'un incident peut être considérablement limitée si celui-ci est très éloigné.

Dans le but de garantir une assistance spécialisée le plus rapidement possible sur les lieux d'un incident de transport ou de déchargement de TDI ou de MDI, les sociétés membres de l'ISOPA participent à un programme d'aide mutuelle pour les interventions d'urgence.

### 8.2. État de préparation et conditions relatives aux conseils en cas d'urgence

Toutes les entreprises de produits chimiques impliquées dans le transport de TDI ou de MDI en Europe disposent d'un système permettant de recevoir, 24 heures sur 24, des messages les prévenant en cas d'accident de transport et leur permettant de proposer des conseils spécialisés afin de minimiser tout risque résultant d'un tel incident. De plus, les entreprises doivent se tenir prêtes à se rendre sur place en cas d'accident et à prendre ou à aider à prendre des mesures pour résoudre le problème. Dans le cas où les services d'urgence locaux ou nationaux contrôlent l'incident, le rôle des représentants de l'entreprise sur le lieu de l'accident sera :

- D'offrir aux autorités compétentes des conseils fondés sur la connaissance technique des produits,

- Selon accord avec les autorités et à leur demande, d'organiser la mise à disposition de véhicules, pompes, tuyaux et autres équipements pour le transfert du chargement, la décontamination, etc. et à mettre en œuvre leur expertise technique au nom des services d'urgence pour la conduite ou la supervision de l'intervention afin de rétablir la sécurité.

### 8.3. Responsabilités contractuelles

Les entreprises membres de l'ISOPA ont signé la « *Convention de fourniture d'aide mutuelle en cas d'incidents lors du transport et le déchargement de TDI et de MDI* » intégrant notamment les principes suivants :

- L'entreprise ayant fourni le MDI ou le TDI (*l'Entreprise requérante*) a l'obligation générale d'intervenir en cas d'urgence.
- Une seconde entreprise (*l'Entreprise assistante*) peut également être appelée par l'Entreprise requérante en vue :
  - D'une intervention plus rapide, si l'Entreprise assistante est plus proche du lieu de l'accident,
  - De fournir des équipements,
  - De fournir du personnel formé.
- *L'Entreprise requérante* reste responsable de l'assistance d'urgence apportée aux autorités, y compris si la participation d'une *Entreprise assistante* a été requise,
- *L'Entreprise assistante* agit pour le compte de *l'Entreprise requérante* jusqu'à ce que les représentants de cette dernière arrivent sur le lieu de l'accident,
- Toutes *les Entreprises* impliquées dans ces dispositions fourniront les services et l'assistance requis comme elles l'auraient fait s'il s'agissait de leur propre MDI ou TDI.

### 8.4. Communication technique

Régulièrement, au moins une fois par an, des communications techniques ont lieu entre les Entreprises participantes afin de :

- Préparer et actualiser un Manuel d'intervention d'urgence basé sur les principes décrits à la Section 8.3,
- Veiller à ce que la formation et les équipements des centres participants soient adéquats,
- Définir des méthodes d'approche communes pour résoudre les situations d'urgence survenant durant les opérations de transport.

Afin de faciliter la mise en œuvre du plan européen d'aide mutuelle de l'ISOPA, chaque entreprise membre de l'ISOPA s'est vu attribuer la responsabilité d'une zone géographique ou d'un pays spécifique avec un responsable local chargé de la coordination disposant de l'expertise nécessaire. Ce centre de coordination fait également office de contact pour les plans nationaux et ICE (cf. recommandations ISOPA « Manuel d'intervention d'urgence pour le transport de TDI et de MDI »).

### 8.5. Utilisation du plan d'aide mutuelle

Les points essentiels de ce plan sont les suivants :

Si, durant le transport\* d'un chargement de MDI ou de TDI à partir d'une Entreprise A (le producteur ou expéditeur) à destination d'un client, un incident se produit, incident que l'Entreprise A considère comme potentiellement dangereux pour :

- Les personnes,
- Les biens,
- L'environnement,

Ou que cet incident est tel que le transport ne peut pas se poursuivre sans risque, Alors l'Entreprise A peut demander à l'Entreprise B (autre producteur de MDI ou de TDI) de lui fournir de l'aide pour régler l'incident pour son compte.

Les conducteurs doivent suivre la procédure normale en cas d'accident, c'est-à-dire qu'ils doivent, eux ou leurs mandants, immédiatement informer les services de secours et l'expéditeur, de la nature de l'urgence. La décision de solliciter l'assistance d'une autre entreprise dans le cadre de ce plan, incombe à l'expéditeur.

Dans le cadre du plan de l'ISOPA, l'entreprise fournissant l'assistance peut envoyer des experts et des équipements pour intervenir sur l'incident. Ces experts sont autorisés à fournir conseils et assistance aux services d'urgences.

**\* Dans ce contexte, on entend par transport toutes les activités du véhicule, y compris le déchargement au point de destination.**

## 9. Spécifications des équipements de transport

### 9.1. Informations générales

Les spécifications concernant les équipements de transport sont normalisés et décrites dans les recommandations de l'ECTA / CEFIC : *Recommandations pour les équipements de transports utilisés pour les chargements de produits chimiques conditionnés* <http://www.cefic.org>.

Les spécifications présentées dans ce chapitre incluent les véhicules, remorques et contenants de transport utilisés pour le transport routier ou intermodal de produits chimiques conditionnés.

Il est de la responsabilité et du devoir de tous les fournisseurs de services logistiques sous contrat de présenter un équipement de chargement de produits conditionnés conforme à la législation internationale (exemple ADR et IMDG), à la législation nationale pour le transport domestique le cas échéant, et aux restrictions légales concernant notamment le transport de denrées alimentaires et ou entrant dans la fabrication de denrées alimentaires combiné à un chargement de produits chimiques (cette association de chargements est interdite).

Des recommandations supplémentaires sur les rôles et tâches de sécurisation du chargement sont incluses dans le document de CEFIC/ECTA : *Programme de sécurité basé sur le comportement pour un chargement et un déchargement sécurisés*. Cf. <http://www.cefic.org>

Des indications supplémentaires sur l'arrimage des chargements sont données dans Les recommandations sur les *Code de bonnes pratiques européen concernant l'arrimage des charges sur les véhicules routiers, publiées par la Commission européenne - Direction générale de l'énergie et des transports*. Cf. [http://ec.europa.eu/transport/road\\_safety/vehicles/doc/cargo\\_securing\\_guidelines\\_fr.pdf](http://ec.europa.eu/transport/road_safety/vehicles/doc/cargo_securing_guidelines_fr.pdf)

### 9.2. « Adéquation aux chargement/déchargement »

Il est de la responsabilité du fournisseur de services logistiques de proposer un équipement adapté au chargement, notamment :

- En conformité avec les spécifications ECTA / CEFIC et toutes les exigences légales,
- Le sol (parois et toit le cas échéant) doit être lisse et exempt de tout objet (clous saillants par exemple),
- La structure de l'espace de chargement doit être en bon état (par exemple étanche, sans trou),
- L'unité de transport doit être inspectée visuellement avant d'y entrer afin de vérifier l'absence de « trous », la structure du plancher doit pouvoir supporter le poids d'un chariot élévateur,
- Le sol doit être antidérapant et non encombré afin d'éviter au personnel de trébucher (y compris à l'entrée),

- Propre, sec et sans odeur,
- Adapté au produit à charger.

### Équipements de transport

Les équipements de transport doivent respecter les caractéristiques générales suivantes :

- Systèmes d'arrimage des charges adaptés et en état de marche,
- Port des plaques de couleur orange requises réglementairement pour le transport de marchandises dangereuses,
- Les dimensions au sol doivent permettre de placer 4 fûts côte à côte (Ø 58,5 cm), sans chevauchement,
- Tout l'équipement doit pouvoir être scellable et facile à verrouiller par un opérateur placé au niveau du sol,
- Un nombre de points d'arrimage suffisants doit être inclus à l'unité de transport pour permettre un bon arrimage du chargement,
- Les équipements d'arrimage des chargements seront conformes aux exigences nationales et internationales.

#### Remarque :

Les caractéristiques présentées dans cette section s'appliquent principalement aux équipements de transport. Il existe certaines exigences spécifiques selon le produit transporté, notamment la compatibilité, le chauffage, le refroidissement, le gerbage etc. qui seront détaillées dans les accords contractuels entre les parties.

### 9.3. Différents types d'équipements de transport utilisés

#### 9.3.1. Véhicules à panneaux latéraux amovibles de construction conforme à la norme EN 12642 Code L



Ce sont des remorques bâchées sur chaque côté, équipées de panneaux latéraux fixés au plancher de la remorque. Ceux-ci peuvent être abaissés de façon à permettre le chargement et le déchargement par les deux côtés ainsi que par l'arrière. Ces remorques ont généralement les dimensions suivantes : longueur de 13,60 m et largeur intérieure de 2,44 m.

#### 9.3.2. Véhicules sans panneaux latéraux de construction conforme à la norme EN 12642 Code L (à rideaux coulissants ou « Tautliner »)

La structure d'une remorque à rideaux coulissants est similaire à celle d'une remorque à benne basculante excepté qu'elle n'est pas équipée de panneaux latéraux fixés au sol de la remorque. Ses côtés bâchés coulissent comme un rideau. La bâche est

destinée à protéger la cargaison contre les intempéries mais n'est pas adaptée à son arrimage.

### 9.3.3. Véhicules de construction conforme à la norme NF EN 12642 Code XL

La norme EN 12642 (Code XL) réfère aux structures renforcées telles que décrites dans la norme révisée EN 12642:2007. Les véhicules construits selon la norme révisée EN 12642 Code XL doivent répondre à certaines exigences minimales pour certains critères de stabilité et état des parois avant, arrière et latérales. Les structures des véhicules en conformité avec les exigences de cette norme bénéficient d'un certificat et portent en général une signalétique spécifique.



### 9.3.4. Semi-remorques

Les semi-remorques ne sont pas équipés de côtés bâchés flexibles, mais d'une structure rigide métallique ou en acier. L'unité fermée offre une meilleure stabilité et un arrimage sécurisé pour différents types de contenants. Du fait que ses côtés ne peuvent être ouverts, seuls le chargement et déchargement par l'arrière est possible. Cette particularité entraîne la nécessité d'installer une rampe fixe ou mobile (« rampe de chargement ») pour charger ou décharger la cargaison

### 9.3.5. Remorques isothermes



Les remorques isothermes ne sont pas équipées de côtés bâchés flexibles, mais d'une structure rigide métallique ou en acier dont les parois sont isolées et conçues pour transporter des marchandises à une température spécifique. Elles sont équipées de système de régulation de la température allant de plus à moins 25 °C. L'arrimage de la cargaison est limité du fait de la structure du sol et des parois.

### 9.3.6. Caisses mobiles

Les caisses mobiles présentent une structure à peu près identique à celle des véhicules décrits précédemment. Elles nécessitent toutefois d'être placées sur un châssis pour tout déplacement. Elles sont généralement utilisées pour le transport intermodal et les livraisons/échanges.

### 9.3.7. Conteneurs

Les conteneurs ISO sont de construction fermée robuste respectant les normes ISO (ISO 830 et ISO 1496-1 par exemple) ainsi que les exigences suivantes :

- construction rigide pour une utilisation répétée mais également pour le transbordement et la manutention de marchandises dans les terminaux,
- conception destinée à faciliter le transport de marchandises par un ou plusieurs moyens de transport,
- installations permettant un stockage, une manutention et un gerbage facilités.

Les conteneurs ISO d'une longueur de 20 ou 40 pieds et d'une largeur intérieure de 2,34 m sont les plus utilisés. Il existe également des conteneurs de 40 à 45 pieds, d'une largeur intérieure égale à 2,44 m (largeur de palette) n'étant pas fabriqués selon les normes ISO.

# Annexe 1 :

## Réaction chimique des diisocyanates au contact de l'eau

### Réaction de diisocyanate au contact de l'eau

Lorsque l'on mélange le diisocyanate avec de l'eau, ses groupes  $R-N=C=O$  réagissent rapidement avec les groupes  $O-H$  de l'eau pour former un acide carbonique instable ( $R-N-COOH$ ) se dissociant en dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et en amines ( $R-NH_2$ ).

L'amine ( $R-NH_2$ ) réagit rapidement avec le diisocyanate restant ( $R'-NCO$ ) pour produire une polyurée inerte, solide et insoluble ( $R-NH-CO-NH-R'$ ).

250 grammes de MDI consomment environ 18 grammes d'eau et produisent 25 litres de  $CO_2$ .

174 grammes de TDI consomment environ 18 grammes d'eau et produisent 25 litres de  $CO_2$ .

### Signification pratique de cette réaction

Une petite quantité d'eau dans des fûts ou des GRV provoque une importante augmentation de la pression capable de dépasser la pression maximale à laquelle peut résister le conteneur avant rupture. Le fût ou le GRV est susceptible d'exploser en projetant des parties métalliques et du produit aux alentours.

Par exemple, un verre d'eau (175 ml) dans un fût (215 litres) de TDI produira un supplément de pression de 2,5 bars qui correspond à la pression standard d'étanchéité aux liquides des fûts.

- **Absorber les déversements avant neutralisation de diisocyanate**

L'hydrolyse des diisocyanates en solution aqueuse est rapide. Elle est suivie d'une réaction encore plus rapide entre l'amine formée et le surplus de diisocyanate pour former de l'urée.

Lorsque les diisocyanates entrent en contact avec l'eau, ils ne se dispersent pas facilement, s'agglomèrent pour former des globules ou des masses solides réagissant à leur surface pour former une croûte de polyurée inerte et imperméable qui sépare les diisocyanates liquides de l'eau.

C'est pourquoi les importants déversements des diisocyanates dans l'eau ne provoquent pas de réaction rapide. Le sable ou autres matériaux absorbants dispersent de diisocyanate et augmentent significativement la zone de contact

lorsqu'ils sont mélangés à l'eau après l'absorption du déversement. Ceci permet de rapidement éliminer tout danger.

Une fois que le diisocyanate a réagi avec l'eau, le produit de la réaction n'est pas dangereux.

- **Collecter les EPI contaminés dans des poubelles et ventiler**

Il est à noter que la réaction produit également du dioxyde de carbone (gaz) qui induit une augmentation de la pression dans un environnement confiné. Pour cette raison, les EPI contaminés doivent être collectés dans des poubelles ne devant pas être hermétiquement fermées.

- **Le fût ou GRV doit être stocké fermé et au sec afin d'éviter toute pénétration d'humidité**

## Annexe 2 :

Configuration classique recommandée par l'ISOPA pour les GRV composites utilisés pour le MDI polymère (pMDI) et ses dérivés ainsi que pour les polyols de base, mélangés et formulés.

### Construction

<b>Dimensions</b>	1000 x 1200 x 1200 mm (hauteur approximative)
<b>Partie supérieure</b>	Doit présenter une rigidité suffisante apte à supporter l'installation d'un agitateur et à réduire la souplesse du conteneur au minimum. Ceci est également requis afin de maintenir l'orifice de remplissage à son emplacement précis. Doit être correctement conçue pour le gerbage.
<b>Cage de protection métallique</b>	La cuve en plastique doit être correctement protégée contre tout dommage mécanique. La protection est particulièrement importante au niveau du robinet de vidange. Le fond de la cuve est également vulnérable aux dommages potentiels potentiellement infligés par les fourches des chariots élévateurs.
<b>Palette</b>	Doit permettre l'utilisation d'un transporteur à rouleaux ou d'un chariot élévateur sur ses quatre côtés. Les fourches doivent s'enfiler dans des fentes prévues à cet effet. La plaque de support doit accueillir le fond de la cuve sur toute sa surface.
<b>Fond</b>	Le fond de la cuve doit être incliné vers le robinet de vidange afin de permettre la vidange du maximum de produit et d'éviter les volumes morts. Facilité d'entretien du robinet de vidange.
<b>Volume</b>	1000 litres

## Équipements de service

<b>Orifice de remplissage</b>	DN 150 mm minimum avec bouchon
<b>Bouchon intégré TriSure ou équivalent</b>	Bonde de 2 pouces avec système de détente intégré incluant une protection contre la surpression interne
<b>Vidange par le bas</b>	
<b>Connexion</b>	2 po
<b>Robinet</b>	Robinet de 2 pouces à visser, levier verrouillable
<b>Raccord</b>	Camlock mâle de 2 pouces et bouchon pour les diisocyanates Raccord fileté de 2 pouces (S60x6) et bouchon pour les polyols
<b>Plaque d'informations</b>	Plaque à l'avant avec porte document, plus 2 plaques latérales supplémentaires pour l'étiquetage et les informations

## Matériaux

<b>Cuve</b>	PEHD
<b>Cage de protection métallique</b>	Acier galvanisé ou équivalent conformément aux exigences de l'ONU
<b>Palette</b>	Acier galvanisé ou équivalent conformément aux exigences de l'ONU
<b>Robinets</b>	Plastique
<b>Raccords</b>	Plastique
<b>Joint</b>	Compatibles avec les produits transportés

## Certification

En conformité avec l'ADR, le RID, l'IMDG et les réglementations nationales pour les groupes d'emballage II ou III. De plus, approuvé pour le stockage actif.

## Marquage

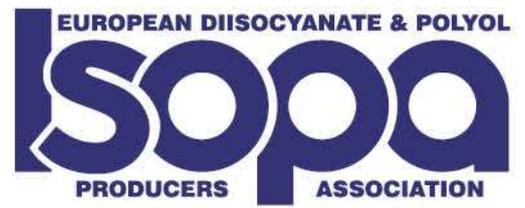
<b>Marquage principal</b>	ONU 31 HA1/Y ou Z
<b>Marquage supplémentaire</b>	En conformité avec l'ADR, le RID, l'IMDG et les réglementations nationales.
<b>Marquage du propriétaire</b>	Facultatif
<b>Numérotation du conteneur</b>	Facultatif
<b>Marquage du produit</b>	Voir section 2.2

**Fileté 2 pouces S60x6****Camlock****CLAUSE DE NON-RESPONSABILITÉ**

Les informations contenues dans la présente recommandation sont réputées être exactes. Cependant, toutes les recommandations sont fournies sans garantie du fait que les conditions d'utilisation sont hors du contrôle de l'ISOPA et de ses membres. Ainsi, l'ISOPA et ses membres déclinent toute responsabilité quant à l'utilisation de ces informations. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de vérifier l'exactitude de ces informations, lesquelles peuvent être utilisées par l'utilisateur à ses risques et périls.



Décembre 2014



## Contact

Avenue E. Van Nieuwenhuyse Laan 4  
B-1160 Bruxelles  
Belgique

Tél. : +32 2 676 7475  
Fax : +32 2 676 7479

[www.isopa.org](http://www.isopa.org)

