

## Incendie dans une unité de production de caoutchouc synthétique

Le 27 novembre 1996

### Notre Dame de Gravenchon (Seine Maritime) France

#### Chimie

Ethylène Propylène Diène  
monomère (E.P.D.M)

Sonde de niveau

Décanteur

Tour de refroidissement

Encrassement / dysfonctionnement

Incendie

Défaillance matérielle

Organisation / contrôle

## LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

### Le site :

En exploitation depuis 1958, l'usine de Notre Dame de Gravenchon comprend 3 unités de fabrication :

- Caoutchouc E.P.D.M (Ethylène Propylène Diène Monomère)
- Isobutène utilisé au sein de l'unité Butyl
- Elastomère (caoutchouc Butyl)

L'établissement qui relève du régime des servitudes d'utilité publique, est classé Seveso Seuil Haut et emploie 360 personnes.



Photo DR

### L'unité impliquée :

L'accident se produit dans l'unité de production de caoutchouc E.P.D.M dont la capacité est de 80 000 t/an ; son exploitation a été autorisée par arrêté préfectoral du 1<sup>er</sup> août 1991.

### La fabrication des E.P.D.M

Les E.P.D.M résultent de la copolymérisation de l'éthylène, du propylène et d'un diène. La réaction s'effectue en milieu solvant hexane et en présence d'un catalyseur. Le produit obtenu, dénommé CEMENT, est une solution de caoutchouc synthétique dans l'hexane contenant également les monomères qui n'ont pas réagi et un résidu de catalyseur ; monomères et résidu sont à éliminer.

Le CEMENT est mis en suspension dans l'eau et orienté sur un décanteur pour séparer la fraction « eau + catalyseur ». Transférée vers une tour de refroidissement (ST1300S), cette fraction aqueuse rejoint ensuite, par débordement et via une fosse (D1321), une station de traitement des effluents liquides.

Pour éviter une migration du CEMENT du décanteur vers la tour, le niveau de l'interface CEMENT / Eau + catalyseur est régulé par une vanne asservie à la variation de ce dernier. Cette vanne est en partie basse du décanteur sur la sortie eau + catalyseur. Le jour de l'accident, cette mesure de niveau est doublée par un 2<sup>ème</sup> dispositif, constitué par un niveau à membrane en phase de test également en partie basse du décanteur. Ces équipements de mesure sont complétés par un 2<sup>ème</sup> contrôle du niveau de l'interface, à l'aide d'un dispositif indépendant, implanté à la hauteur de l'appendice du décanteur et commandant la fermeture de la vanne. Le niveau de l'interface est donc suivi à l'aide de 2

dispositifs de même technologie mais effectuant des mesures en 2 points différents de l'installation, un 3<sup>ème</sup> dispositif de technologie différente doublant la mesure en partie basse du décanteur est encore en phase de test. Les 2 contrôles de niveau habituels sont équipés de « flushing », c'est-à-dire d'un dispositif d'injection d'eau permettant le nettoyage des tuyaux des niveaux et prévenant leur colmatage. Pour un nettoyage optimum, ces niveaux à flushing doivent avoir un débit d'eau suffisant.

#### **Les E.P.D.M (Ethylène Propylène Diène monomères) :**

Ils sont obtenus en copolymérisant dans des proportions équitables (proches de 50/50) de l'éthylène et du propylène. L'ajout d'un diène en faible proportion apporte les doubles liaisons permettant une vulcanisation classique.

Les EPDM présentent des caractéristiques très voisines du caoutchouc naturel avec en particulier une excellente résistance aux intempéries, à l'ozone, à la lumière, à l'air, au froid, ainsi qu'une très bonne résistance aux acides. Ils sont de couleur noire.

## **L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT, SES EFFETS ET SES CONSÉQUENCES**

---

### **L'accident :**

Un à-coup de pression du réseau d'eau déminéralisée perturbe le contrôle de la hauteur de l'interface CEMENT / eau + catalyseur, entraînant le transfert de 10 à 15 t de ciment du décanteur vers la tour de refroidissement ST1300S. Une heure après la fin de ce transfert, la tour et la fosse (D1321) s'enflamment en surface.

### **Chronologie des faits :**

- 15h30 : des variations de la pression d'eau déminéralisée perturbent la mesure de niveau d'interface,
- 15h40 : une perturbation apparaît sur l'enregistrement du niveau à flushing en partie basse de l'installation qui se situe à 60 % de la régulation. Le niveau à membrane situé à 62 % détecte une baisse,
- 18h30 : le niveau à flushing bien que toujours perturbé affiche encore un taux de remplissage du décanteur de 60 %, le niveau à membrane indiquant par contre une valeur de 48 %,
- 19h10 : le niveau à flushing dérive vers 97 %, le niveau à membrane est descendu à 3 %,
- 19h30 : lors d'une tournée, un opérateur détecte une odeur d'hexane et la présence de ciment. Il est constaté sur l'unité que les débits de flushing sont nuls, que la mesure de niveau d'interface ciment/eau est erronée (97 %) alors que le ciment s'écoule au fond du décanteur vers la ST1300S. La vanne de sortie du ballon D137 vers la ST1300S est fermée depuis la console. L'envoi de ciment vers la ST1300S et la fosse D1321 a lieu de 19h10 à 19h28, 10 à 15 t de produit seront ainsi mal orientées. L'incident une fois identifié est contrôlé.
- 20h30 : 1 h après la fin de l'envoi de ciment et le retour à un fonctionnement normal des niveaux à flushing, le déplacement à l'eau déminéralisée (provenant du ballon D137) dans la canalisation de liaison entre le décanteur et la ST1300S étant effectif depuis 45 mn, les fosses ST1300S et D1321 s'enflamment en surface. Le niveau C du POI est déclenché.
- L'incendie maîtrisé à 20h50 est éteint à 21h20.

### **Les conséquences :**

Seuls des dommages matériels sont notés : tour de refroidissement ST1300S hors service, pompes de la fosse D1321 endommagées. L'unité est arrêtée. Selon l'exploitant, la pollution atmosphérique liée à la combustion du ciment est faible et il n'y a pas eu de dépassement des normes de rejets au niveau des effluents liquides.

## Échelle européenne des accidents industriels

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des Etats membres pour l'application de la directive 'SEVESO' et compte-tenu des informations disponibles, l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants :

Matières dangereuses relâchées		<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences humaines et sociales		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences environnementales		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences économiques		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Le mélange réactionnel qui a été perdu est un mélange de ciment et d'hexane. Le seuil SEVESO de ce dernier est de 500 t. En l'absence de données permettant de connaître la quantité exacte de substance relâchée, l'indice relatif aux quantités de matières dangereuses relâchées est de 1 par défaut (cf. paramètre Q1). Aucune conséquence humaine et sociale, ni environnementale n'est observée, conduisant à un indice relatif aux conséquences humaines et sociales et à un indice relatif aux conséquences environnementales de 0. Les coûts des dommages matériels ne sont pas connus, l'indice relatif aux conséquences économiques n'est donc pas coté.

Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>.

## **L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DE L'ACCIDENT**

L'exploitant adresse un arbre des causes à l'inspection des installations classées le 23/12/96.

### **Présence d'hydrocarbures**

L'incident fait apparaître un manque de fiabilité de la technologie des niveaux à flushing d'autant plus sensible que ces flushings se trouvent en bout de réseau d'eau déminéralisée.

L'encrassement dû au dysfonctionnement du flushing a eu la même incidence sur les 2 contrôles de niveau, celui du décanteur et celui monté sur l'appendice. Le contrôle de niveau sur appendice a fonctionné correctement lors du test pratiqué 3 jours avant et le lendemain de l'incident.

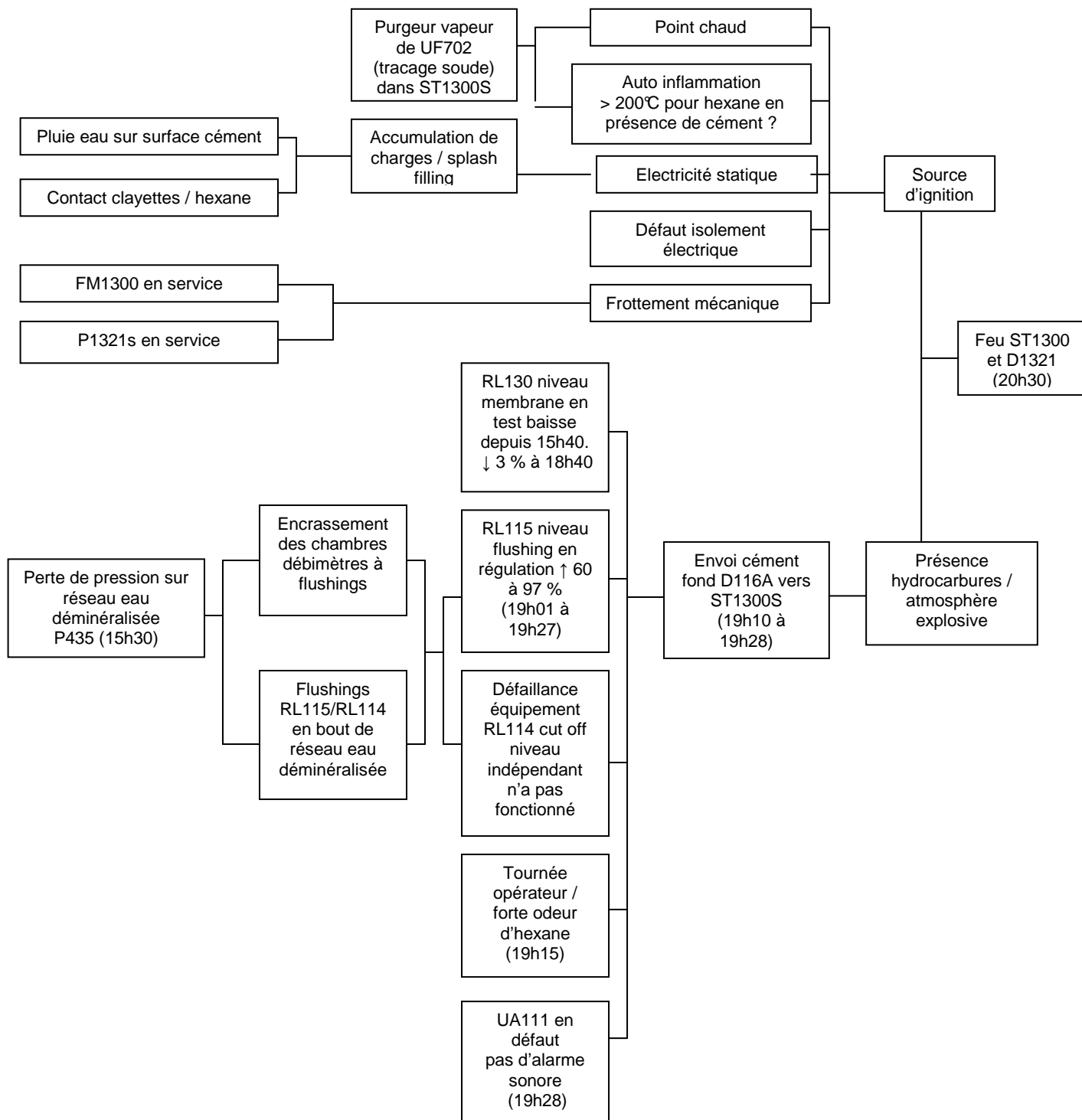
L'explosimètre équipant la ST1300S ne s'est pas mis en défaut ni en alarme sonore alors qu'une forte odeur d'hexane était décelable à proximité. Une détection plus efficace aurait sans doute permis de diminuer le temps de réaction des opérateurs.

### **Ignition à la surface de la tour de refroidissement ST1300S et de la fosse D1321**

Les équipements électriques ont été expertisés ; un défaut d'isolement est éliminé a priori (contrôles annuels effectués positifs, masses extérieures contrôlées et conformes, présence de moteurs ADF...). L'ignition est probablement liée à l'électricité statique avec un phénomène de « splash filling » ou accumulation de charges électriques générées par le contact en pluie de l'eau ruisselant sur le mélange ciment/hexane à la surface de ST1300S. Le contact clayettes en propylène/hexane est a priori hors de cause puisque l'eau arrivait à 20h30 à la surface des clayettes depuis déjà ¾ d'heure. Deux autres hypothèses sont envisagées :

- Point chaud lié à l'accumulation de vapeurs condensées au niveau du purgeur d'un appareil de mesure de débit sur le circuit de traçage de la ligne de soude associée à la fosse D1321, les températures étant cependant très inférieures au seuil d'auto-inflammation de l'hexane (effet ciment ?),
- Elévation de température due aux frottements mécaniques (moteurs des ventilateurs FM 1300 de la ST1300S ou des pompes de reprise P1321 du D1321 vers les bassins des métaux lourds).

Arbre des causes de l'accident



## LES SUITES DONNÉES

---

Conditionné à la maîtrise des causes de ce type d'accident, mais aussi au traitement efficace des effluents de l'unité, le redémarrage des installations a lieu le 2 décembre. Plusieurs modifications ont été réalisées ou prises en compte :

- vérification et remise en état éventuelle de la cellule de réfrigérant atmosphérique ST1300 Nord (ventilateur compris), ainsi que du bassin de reprise D1321 (pompes et contrôle de niveau compris),
- mise hors service de la cellule ST1300 Sud endommagée par le feu,
- affectation de la cellule SR1300 Nord (auparavant utilisée en été uniquement pour refroidir l'effluent du bassin S1321) au courant issu de la déminéralisation via une canalisation installée entre les cellules Nord et Sud,
- attention du personnel portée sur l'existence d'un 3<sup>ème</sup> niveau sur le décanteur (niveau à membrane) dont la fiabilité semble meilleure que celle des autres niveaux. Les indications de ce 3<sup>ème</sup> niveau, « en essai » jusqu'alors n'ont pas été prises en compte par l'opérateur,
- programme de recherche à moyen terme lancé pour passer d'une part, du contrôle du niveau du décanteur sur le niveau à membrane et, d'autre part, de la sécurité de niveau bas du décanteur sur un niveau à sonde radioactive.

### Actions correctives entreprises par l'exploitant :

- *Niveau à membranes* : La mise en service effective du niveau à membrane est accélérée et réalisée le 12/12/96. Le niveau à flushing auquel il était associé est conservé. Toute divergence entre les 2 indications est relevée par l'ordinateur de procédé et peut servir à anticiper un problème sur les flushings affectant également le contrôle de niveau sur l'appendice. Les 2 niveaux à flushing seront supprimés lors de la réalisation de l'action prévue au point suivant.
- *Densimètre à sources radioactives* : à la fin du 1<sup>er</sup> trimestre 1997, le niveau à flushing de l'appendice du décanteur actionnant la fermeture de la vanne de fond du décanteur est remplacé par une sonde au cobalt, technologie plus fiable pour les mesures d'interface. Une formation spécifique à cette technologie et aux procédures opératoires à mettre en œuvre lors des nettoyages du décanteur est dispensée de façon formalisée aux opérateurs avant démarrage. Un exercice d'urgence est programmé dans l'année sur un scénario mettant en jeu les sources radioactives.
- *Vanne automatique en fond du décanteur* : la vanne située sur le by-pass de la vanne automatique placée en sortie du décanteur D116A (volume 48 m<sup>3</sup>) est cadenassée en position fermée depuis décembre 96.
- *Autres équipements de l'unité présentant des situations similaires à celle du décanteur sus-visé* : les équipements sont examinés au cas par cas pour faire l'objet, si nécessaire, des mêmes actions correctrices ou d'autres mesures spécifiques adaptées.
- *Densimètre sur la ligne de sortie du ballon D137* : en cas de défaillance / by-pass des équipements de sécurité évitant l'envoi de ciment vers la tour de refroidissement ST1300S, une mesure compensatoire pourrait être, selon l'exploitant, l'utilisation d'un densimètre sur la ligne de sortie du ballon D137, en aval de l'arrivée du courant de déminéralisation du pilote et des courants issus des décanteurs D116A et D116B ; une alarme sur cet instrument de technologie classique permettrait de gagner du temps de réaction avant que les hydrocarbures n'atteignent la ST1300S. Cet aménagement est étudié courant 97.
- *Amélioration du système de détection gaz à proximité de la ST1300S* : le 1<sup>er</sup> seuil active l'alarme sonore (25 % LIE). Celle-ci n'a pas fonctionné le 27/11, le 1<sup>er</sup> défaut n'étant activé que 15 mn après détection d'odeurs d'hexane dans la zone. L'exploitant programme avant la fin du 1<sup>er</sup> trimestre 1997 :
  - L'examen de l'amélioration possible de la fiabilité du système en utilisant un seuil unique avec alarme sonore,
  - L'installation d'un explosimètre sur les 2 tours mitoyennes ST1300N et S en sortie de cellule vers la fosse D1321,
  - la recherche d'une technologie compatible avec la vapeur d'eau pour équiper d'un 3<sup>ème</sup> explosimètre la tête de la ST1300S où les vapeurs d'hexane ont plus de chance d'être détectées que piégées dans le ciment à la surface de la fosse.
- *Purgeur de vapeur de traçage* : le purgeur du circuit de traçage vapeur de l'alimentation en soude de la ST1300S pouvant constituer un point chaud est canalisé dans le sol.
- *Déplacement des commandes* : lors de l'incident du 27/11/96, les ventilateurs des ST1300 ont été arrêtés par l'opérateur quelques minutes après le début du feu. Pour ne pas exposer le personnel en cas de sinistre, des commandes de pompes et de ventilateurs sont déplacées.

- *Procédure d'urgence* : partant de l'état initial « ciment présent dans la ST1300 et la fosse D1321, risque d'ignition », une procédure d'urgence est rédigée et insérée dans les modules obligatoires de formation (arrêt de la polymérisation, mise des décanteurs D116 à l'égout, consigne de ne pas arrêter les ventilateurs, interdiction de monter sur la plate-forme supérieure de la tour ST1300, précautions à prendre avant d'initier le pompage, moyens d'arrosage à mettre en œuvre pour prévenir le risque d'ignition...)

## LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

---

### Organisation et contrôles, formation :

L'accident illustre la nécessité d'une réflexion approfondie sur la technologie de la mesure de niveau à utiliser dans des procédés faisant intervenir une décantation avec suivi d'interface entre 2 phases liquides non miscibles. Zone à surveiller et produits mis en œuvre dans le procédé interviennent dans le choix de cette technologie. Dans le cas présent, les contrôles de niveau, équipés de « flushing », permettant le nettoyage des tuyaux des niveaux et prévenant leur colmatage nécessitaient un débit d'eau suffisant pour fonctionner correctement, condition non remplie du fait de leur situation en bout de réseau déminéralisé et des variations de pression en résultant ; la technologie choisie ne présentait donc pas une fiabilité suffisante. Le niveau à membrane, lui, indiquait la bonne valeur mais ce niveau en phase de test n'a pas été pris en compte par l'opérateur. Le contrôle de tous les niveaux aurait permis d'intervenir plus rapidement et montre l'importance de la formation des intervenants aux technologies mises en place et aux procédures opératoires.

### Identification et évaluation des risques d'accidents, gestion des modifications :

La décantation ciment / eau + catalyseur dépend entièrement du bon repérage de l'interface. Le doublement de cette mesure de niveau constitue une barrière utile pour éviter l'envoi du ciment vers la tour de décantation, toute divergence entre les 2 mesures alertant l'opérateur et permettant de mettre en œuvre les mesures qui éviteront un tel incident.

Le ciment étant une solution E.P.D.M / monomères / hexane, le risque incendie ne peut être écarté et l'installation d'une alarme fiable au niveau de la tour de refroidissement est essentielle. Un, voire plusieurs explosimètres judicieusement implantés permettent ainsi de détecter les vapeurs d'hexane.

Enfin, le report des commandes hors des zones susceptibles de contenir des vapeurs d'hexane constitue une mesure utile pour la protection des opérateurs lors d'un sinistre.

### Gestion du retour d'expérience :

L'analyse détaillée des causes et circonstances de cet accident a permis à l'exploitant de modifier ses installations en améliorant la détection d'éventuelles anomalies relatives à la mesure de niveaux, tout en améliorant la détection d'effets secondaires comme l'inflammation du solvant organique mis en œuvre dans le procédé.

Ces modifications réalisées pour éviter le renouvellement d'un tel accident ou en limiter les conséquences, ont été renforcées par une formation spécifique des opérateurs sur la nouvelle technologie mise en œuvre. La rédaction d'une procédure d'urgence à mettre en œuvre en cas de dysfonctionnement du décanteur et son insertion dans les modules obligatoires de formation, contribue également à assurer une meilleure protection du personnel, des installations et de l'environnement.

### Autres cas :

ARIA 18 339. Emballage thermique d'un réacteur de copolymérisation styrène/acrylonitrile – Villers-Saint-Sépulcre (France) – IMPEL 2001

ARIA 31 227. Débordement d'un réservoir semi-enterré de carburacteur – Sainte-Marie [Réunion] (France) – IMPEL 2007