

Emballage thermique d'un réacteur de copolymérisation

Le 22 juillet 2000

Fuite sur un réacteur de polymérisation

Le 15 mai 2000

Villers St Sépulcre (60) – France

Chimie

Polymérisation

Butadiène / Styrène

Acrylonitrile

Fuite

Emballage thermique

Défaillance matérielle

Défaillance humaine

Organisation / Défaut de maintenance

Automatismes / Sonde de niveau

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

Le site de Villers St Sépulcre qui emploie 270 personnes, est spécialisé dans la fabrication de matières plastiques :

- ✓ Les S.A.N obtenus par polymérisation du Styrène et de l'Acrylonitrile. Ces derniers sont des intermédiaires pour la fabrication des A.B.S et d'autres matières plastiques.
- ✓ Les A.B.S obtenus par polymérisation de l'Acrylonitrile, du Butadiène et du Styrène.

Trois types d'opérations sont effectuées sur le site : la polymérisation, la finition et la composition. La polymérisation a lieu dans des réacteurs agités, de taille variable, la durée variant de 1 heure à 15 heures. Après polymérisation, les latex et dispersions aqueuses sont transférés dans des cuves de stockage dans l'attente de subir les traitements ultérieurs. Les opérations de finition consistent à séparer le polymère de son milieu liquide par floculation puis séchage pour obtenir une poudre sèche. Les opérations de composition consistent à ajouter aux poudres obtenues lors de la finition, des pigments et différents adjuvants pour obtenir les propriétés et caractéristiques attendues.

Les capacités annuelles de production sont les suivantes :

- ✓ Résines S.A.N : 33 000 t
- ✓ Résines A.B.S : 15 000 t
- ✓ Granulés A.B.S : 45 000 t

Les A.B.S ont deux propriétés essentielles : une bonne résistance aux chocs et une bonne résistance mécanique. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications : construction automobile, électroménager, industrie des loisirs...

Les activités ont été réglementées par arrêté préfectoral d'autorisation du 26 février 1993 pour une capacité annuelle de production de 109 000 t. Le site relève de la Directive Européenne SEVESO II pour ses stockages d'acrylonitrile (250 t) et de butadiène(340 t).

LES ACCIDENTS, LEUR DÉROULEMENT ET LEURS CONSÉQUENCES

Les accidents des 15 mai et 22 juillet 2000 ont eu lieu tout deux dans le secteur polymérisation.

L'accident du 15 mai 2000 :

Le réacteur concerné (R 13) est un réacteur de 55 m³, équipé d'un agitateur à pales et contre-pales ainsi que d'un système de chauffage et de refroidissement par circuit "jaquette". Ce dernier est relié à des échangeurs alimentés soit en eau froide, par des aéroréfrigérants, soit en vapeur par le circuit usine (température maximum du réacteur : 80 °C). Il est muni de soupapes et de disques de rupture tarés à 15 bars ainsi que d'un système de dégazage relié au réseau torche de l'usine. Il dispose également en son point bas d'une vanne d'égout à télécommande pneumatique, utilisée pour l'évacuation des eaux de lavage. Cette vanne est prolongée par une manchette pourvue à son extrémité d'un tampon-plein avec joint d'étanchéité.

Avant toute polymérisation, une série de tests destinés permet de s'assurer que tous les systèmes de sécurité sont opérationnels. S'il a été ouvert, le réacteur est soumis à un test de pression.

Le réacteur est ensuite chargé : pour la production de polybutadiène, sont introduits 25 tonnes d'eau, 15 tonnes de butadiène, de l'émulsifiant et un initiateur. L'eau est portée à 80 °C. Le butadiène est introduit en phase liquide sous une pression de 8 à 10 bars. L'avancement de la réaction, qui peut durer jusqu'à 15 heures, est lié à la baisse de pression du réacteur de plus de 10 bars à 3 bars environ. L'exothermicité est à son maximum entre 4 et 10 heures de polymérisation.

Dans le cas de ces réactions très exothermiques, l'agitation et la température sont des paramètres essentiels. Cette dernière est ajustée de façon précise par réglage des paramètres débit / température de l'eau de refroidissement.

En fin de réaction, le butadiène qui n'a pas réagi est récupéré par stripping.

Le 15 Mai, vers 3 heures 45, au cours d'une réaction de polymérisation de butadiène réalisée dans le réacteur R 13, une fuite de butadiène se produit en partie basse du réacteur au niveau du tampon plein situé en aval de la vanne d'égout. Les opérateurs en salle de contrôle détectent l'ouverture intempestive de la vanne d'égout par le clignotement d'un voyant. Pour l'exploitant, il ne s'agit pas d'un problème majeur puisque le circuit est fermé par une manchette et un tampon plein.

Les opérateurs essaient à plusieurs reprises de fermer la vanne sans y parvenir. L'un d'eux se dirige vers le réacteur pour vérifier la position de la vanne et la refermer. L'opérateur, qui ne peut pas atteindre la vanne à cause du brouillard de mousse s'éjectant de la partie inférieure du réacteur, sent l'odeur caractéristique du butadiène. A ce moment là, la fuite déclenche la mise en alarme du réseau des détecteurs de gaz dont l'un est situé juste à l'aplomb du réacteur. Certains dépassent le seuil haut de l'alarme (40 % de la limite inférieure d'explosivité).

Source : Drire Picardie



Le POI est déclenché et l'exploitant prend la décision d'ouvrir la vanne de dépressurisation du réacteur vers le circuit de torche situé sur le dôme du réacteur. La pression de ce dernier chute, réduisant la fuite à néant en moins de 30 minutes. Le torchage dure quant à lui, environ 1 heure 15, les détecteurs reviennent à une situation de non détection une heure après le début de l'accident.

Les conséquences :

Les contrôles d'atmosphère effectués par les pompiers dans un rayon de 5 km autour du site n'ont pas permis de relever des concentrations significatives en butadiène. L'exploitant a estimé qu'environ 340 kg de ce dernier ont été émis à l'atmosphère. Cet accident n'a engendré aucun dégât matériel ou dommage corporel.

ECHELLE EUROPEENNE 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 États membres pour l'application de la directive 'SEVESO', l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants, compte - tenu des informations disponibles.

L'accident du 15 mai se caractérise par les indices suivants:

Matières dangereuses relâchées		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" 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"/>

Les paramètres composant ces indices sont disponibles à l'adresse suivante : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>

La fuite de butadiène est estimée à 340 kg soit 0,7% du seuil Seveso de cette substance (50 t). L'indice relatif aux matières dangereuses relâchées pour ce pourcentage est égal à 2 (cf. paramètre Q1).

L'accident du 22 juillet 2000 :

Le réacteur concerné (R 23) a une capacité de 75 m³ et dispose sensiblement des mêmes équipements que le réacteur R 13. Sa température maximale est de 150 °C, sa pression maximale, de 7 bars. Il dispose en plus d'une capacité appelée "vide-vite" de 195 m³ permettant en cas d'urgence d'évacuer rapidement le contenu du réacteur et de le noyer.

Vers 22h40, au cours d'une réaction de copolymérisation de S.A.N, l'opérateur en salle de contrôle détecte une montée anormale de température du réacteur R 23 (125 °C). L'écran de visualisation de la salle de contrôle confirme la demande de refroidissement.

Un opérateur se rend alors au niveau de l'aéroréfrigérant pour visualiser le niveau d'eau du bassin et constate que le niveau très bas est atteint : l'appoint en eau industrielle ne se fait plus. Ses tentatives pour réaliser à nouveau l'appoint en eau ne permettent pas de réamorcer les pompes de refroidissement.

L'opérateur en salle de contrôle déclenche la procédure d'urgence prévue en cas d'emballement du réacteur : trois charges d'eau froide d'un volume unitaire de 2 m³ sont introduites dans le réacteur pour ramener la température à 121 °C maximum. La température étant de plus de 125 °C et chaque charge d'eau froide ne permettant de faire chuter la température que de 0,7 °C, la procédure s'avère inefficace. De plus, le volume du réacteur ne permet plus d'ajout supplémentaire.

Il est donc décidé, comme le prévoit la procédure d'urgence, d'introduire un inhibiteur de réaction pour éviter la prise en masse du produit avant vidange du réacteur dans le dispositif "vide-vite" placé sous ce dernier, soit 65 t de mélange styrène-acrylonitrile. Au moment de la vidange, les limites du procédé étaient atteintes (température de 140 °C, pression de 5,2 bars).

Les conséquences :

Ce deuxième accident n'a engendré aucun dégât matériel, dommage corporel ou conséquence sur l'environnement.

ECHELLE EUROPEENNE 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 États membres pour l'application de la directive 'SEVESO', l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants, compte - tenu des informations disponibles.

L'accident du 22 juillet se caractérise par les indices suivants:

Matières dangereuses relâchées		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" 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"/>

Les paramètres composant ces indices sont disponibles à l'adresse suivante : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>

Les S.A.N. sont des copolymères styrène-acrylonitrile dont la composition en acrylonitrile varie de 10 à 28%. Le styrène est une substance Seveso dont le seuil est de 50 000 t (substance inflammable : R10). Celui de l'acrylonitrile est de 200 t (substance facilement inflammable : R11 et toxique : R23/24/25). En prenant l'hypothèse la moins pénalisante soit 10% d'acrylonitrile, la quantité de styrène relâché est de 58,5 t et celle d'acrylonitrile de 6,5 t pour un mélange de 65 t. La quantité de styrène relâché correspond à 0,12% du seuil, celle d'acrylonitrile à 3,25% du seuil. L'indice relatif aux quantités de matière dangereuses pour ce pourcentage est égal à 3 (cf. paramètre Q1).

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

L'accident du 15 mai 2000 :

L'analyse de l'accident met en évidence trois facteurs concomitants :

- × La défaillance de la commande de la vanne d'égout pneumatique avec notamment une fuite au niveau du joint torique du bouton poussoir qui la commande. La pressurisation devient alors suffisante pour provoquer l'ouverture de la vanne,
- × La défectuosité du joint du tampon plein en aval de la vanne,
- × Le mauvais montage du tampon plein avec un nombre de boulons incorrect et un serrage inadéquat. De plus, ce tampon plein n'avait subi aucun test de pression préalable.



Source : Dire Picardie

L'accident du 22 juillet 2000 :

L'emballement du réacteur est dû à un manque d'eau dans le circuit jaquette du réacteur conduisant à un mauvais échange thermique. Ce manque d'eau est lui-même dû à un manque d'eau dans le bassin aéroréfrigérant conduisant à une perte de débit vers l'échangeur froid du réacteur. La température du réacteur mal régulée s'élève, provoquant l'emballement de la réaction de copolymérisation.

Une inspection plus approfondie du bassin aéroréfrigérant met en évidence la défaillance des sondes de niveau "bas" et "très bas" placées sur ledit bassin et permettant de détecter toute baisse anormale du niveau d'eau. Le démontage des sondes à lames vibrantes permet de constater leur encrassement. La défaillance de la sonde de niveau "bas" n'a donc pas permis de déclencher l'ouverture automatique de la vanne d'appoint en eau du bassin. Quant à la sonde de niveau "très bas", son encrassement était tel que l'alarme en salle de contrôle ne s'est pas déclenchée. L'autorisation de démarrage du cycle de fabrication n'a donc pas été bloquée pendant les tests préalables réalisés sur le réacteur.

LES SUITES DONNÉES



Source : Drire Picardie

L'accident du 15 mai 2000 :

Depuis cet accident, l'installation en cause n'a pas été remise en service. Une réflexion a été engagée sur l'opportunité de maintenir la production de polybutadiène sur le site. Celle-ci est désormais réalisée sur un autre site de production du même groupe en Hollande. L'approvisionnement du site en polybutadiène est effectué par citernes routières depuis le site hollandais. La société ne dispose donc plus de butadiène sur son site.

Cependant l'arrêté préfectoral du 14 novembre 2000 subordonne l'éventuelle remise en service de l'unité de fabrication de butadiène au respect de certaines dispositions portant notamment sur :

- × L'organisation de la prévention des risques,
- × La mise en place de consignes d'exploitation claires,
- × L'entretien préventif des installations,
- × La vérification périodique des dispositifs de sécurité concourant au bon fonctionnement des installations,
- × Les dispositifs de conduite des installations,
- × Les équipements et paramètres de fonctionnement importants pour la sécurité (IPS)

L'accident du 22 juillet 2000 :

Dans un premier temps, le réacteur R 23 a été consigné. Dans un second temps, l'exploitant a nettoyé les sondes de niveaux.

De plus, un programme de vérification de l'état des sondes a été mis en place lors de chaque opération de nettoyage des réacteurs, soit tous les 15 jours. Un programme de tests des alarmes des sondes de niveaux "bas" et "très bas" a également été mis en place avant chaque démarrage de cycle de production. L'exploitant prévoit également de mettre en place des sondes de niveau de technologies différentes.

L'installation en cause a été remise en service le 26 juillet en fin de soirée après avoir subi les programmes de vérification et de tests définis précédemment.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Ces deux accidents sont caractéristiques d'un défaut d'organisation de la maintenance des installations de la part de l'exploitant. Au-delà de ces carences, la mise en place d'un véritable système de gestion de la sécurité prévu par l'arrêté ministériel du 10 mai 2000 apparaît comme la meilleure voie de prévention de renouvellement d'accidents de ce type.