

Déversement accidentel d'un mélange réactionnel sur une zone fréquentée

Le 4 mars 2003

Clamecy – [Nièvre]
France

Projections
Chimie
Réacteur
Batch
Sulfone alcaline
Disque de sécurité
Tolérance de fabrication
Fatigue

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le groupe :

Géant de la chimie avec un chiffre d'affaire (CA) annuel de 5,5 milliards d'euros, le groupe emploie 23 000 personnes dans le monde, dispose d'une présence commerciale dans 150 pays et d'un budget recherche et développement de près de 200 millions d'euros.

L'entité juridique comporte 9 entreprises différentes. Le site de Clamecy appartient à l'une d'entre elles qui, avec un CA annuel de 620 millions d'euros en 2003, est l'un des leaders mondiaux sur les marchés des détergents, des produits cosmétiques, des formulations agrochimiques, des spécialités pour les marchés industriels des polymères et de l'industrie pétrolière.

Le site :

L'usine est implantée au nord du centre ville de Clamecy, au bord de l'YONNE et du canal du nivernais. L'établissement classé SEVESO haut est autorisé avec servitude (réglementation française) pour le stockage et l'emploi de produits toxiques liquides (222 t).

Le site de Clamecy recense plus de 400 spécialités en chimie fine. Son activité s'articule autour de 2 pôles répondant aux besoins suivants :

- ✓ Pôle chimie organique : consolidation des sols, étanchéification, solvant, aérospatial-aéronautique, textile, hygiène, agriculture, pétrole,
- ✓ Pôle chimie minérale : catalyse de post-combustion, industrie de haute pureté, colorants pour plastique, cosmétique, détergent.

L'installation :

L'accident implique le réacteur RAE 105 de l'atelier F5 où sont principalement fabriqués :

- ✓ Des résines à haute tenue en température pour l'industrie aérospatiale et aéronautique,
- ✓ Des tensio-actifs pour l'industrie des détergents et des produits cosmétiques,
- ✓ Des produits dispersants pour l'industrie agrochimique,

Des intermédiaires pour textiles.

Le réacteur RAE105 de 12 m³ est utilisé le jour de l'accident pour la production de base GN, utilisée par l'industrie du tannage des peaux. La fabrication est discontinuée.

Principe opératoire :

Solubilisation du Résol : le Résol est rendu soluble dans l'eau par action du bisulfite de soude, de la lessive de soude et du formol. Cette solubilité obtenue par fixation du groupe méthyle sulfonique $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ permet ainsi d'obtenir la sulfone brute alcaline solubilisée. Celle-ci est ensuite neutralisée par l'acide tétralène sulfonique (ATS) et l'acide formique, décolorée par un mélange bisulfite de soude / acide formique, puis ajustée à la densité voulue.

Utilisée notamment pour fabriquer la Bakélite, le Résol est quant à lui une substance résineuse obtenue par sulfonation du phénol avec de l'acide sulfurique, neutralisation à la lessive de soude et condensation avec du formol.

Mode opératoire :

- ✓ Chargement des réactifs (lessive de soude 30 %, bisulfite de soude et formol), température du milieu après chargement environ 60 °C,
- ✓ Chauffage (vapeur 3 bar) jusqu'à 125 °C,
- ✓ Arrêt du chauffage et montée de la température jusqu'à 137 °C (+ ou - 3 °C) par exothermie,
- ✓ Suivi de la température à l'aide d'un thermomètre local avec remise en service du chauffage si nécessaire,
- ✓ Suivi de l'indice de salinité (indice cible : 50 à 52) par prélèvement d'un échantillon toutes les 2 h.

La phase complète se déroule sur une durée de 16 h environ.

L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT ET SES CONSÉQUENCES

L'accident :

4 mars 2003 à 5h40 : le disque de sécurité du réacteur RAE105 se rompt et 5 000 l de mélange réactionnel (sulfone brute alcaline solubilisée) projetés à l'extérieur retombent sur 200 m² de zone de stockage.

Le personnel de l'atelier, dont l'opérateur qui conduit l'installation concernée, alerte le poste de surveillance de l'usine.

Les pompiers du centre de secours principal de Clamecy et du site répandent des produits neutralisants et absorbants. La substance se solidifie à température ambiante, puis une société extérieure collecte les résidus et nettoie les sols.

Les conséquences :

La substance chimique expulsée n'est pas classée au titre de la directive SEVESO et l'accident n'a pas eu de conséquence suffisamment importante pour être coté sur l'échelle européenne des accidents industriels.

Cependant, le personnel qui aurait pu se trouver sur la zone de rejet brûlant et corrosif lors des faits aurait pu être blessé gravement. Par chance, il a eu lieu à une heure très matinale à laquelle les employés sont moins nombreux sur le site. De plus, la rétention de l'aire de stockage a pu contenir le produit, limitant ainsi les effets sur l'environnement.

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

Les circonstances :

3 mars à 14 h : chargement du réacteur (lessive de soude 30 %, bisulfite de soude, formol)

14h40 : début de chauffage - montée en température à 125 °C (3 bar).

Après arrêt du chauffage, la réaction exothermique permet à la température d'atteindre 137 °C. L'opérateur suit cette valeur sur un thermomètre local et peut si nécessaire remettre en service le chauffage à la vapeur.

Un prélèvement d'échantillon toutes les 2 h (indice de salinité) permet de suivre l'avancement de la réaction. Tous les indices mesurés sont conformes aux prévisions jusqu'au lendemain à 4h30, soit 12 h après le début de la solubilisation.

4 mars à 4h15 : à sa prise de poste, l'opérateur note une température de 140 °C et une pression comprise entre 2,4 et 2,6 bar.

4h30 : l'indice de salinité mesuré est constant depuis 2 h.

5 h : pour maintenir la pression à 2,5 bar, le réacteur est à nouveau chauffé.

5h30 : la pression oscille entre 2,4 et 2,6 bar, la température est à 139 °C.

5h40 : le disque de sécurité en graphite taré à 3 bar venant d'être remplacé se rompt ; 5 000 l de mélange réactionnel (sulfone alcaline solubilisée) sont projetés à l'extérieur et retombent sur 200 m² de zone de stockage sous rétention.



Partie haute du réacteur : mélangeur et conduit d'évacuation du disque de rupture

(source : DRIRE Bourgogne)

Les hypothèses :

- ✓ **Emballement réactionnel (montée en pression) : hypothèse très vite écartée** car l'opérateur venait juste de vérifier la pression et la température qui étaient normales et l'indice de salinité pratiquement constant, ce qui indique que la réaction était pratiquement terminée.
- ✓ **Montage incorrect du disque lors de son remplacement : hypothèse écartée** car le montage a été fait selon les prescriptions du fournisseur (couple de serrage en particulier), le disque a été monté dans le bon sens. Aucune trace de fissure ou de corps étrangers sur le plan de joint, ni autre anomalie n'a été constatée.
- ✓ **Fuite du serpentin de chauffage (vapeur) : hypothèse écartée**, aucune fuite n'ayant été décelée lors du test après l'accident.
- ✓ **Défaillance du détendeur de vapeur : Hypothèse écartée** car quelques minutes avant l'éclatement, la température était normale (139 °C) et le détendeur fonctionnait à la suite de la remise en service de l'installation.
- ✓ **Pression de rupture du disque de sécurité insuffisante** : le disque de rupture qui venait d'être remplacé, provenait du même lot que l'ancien. Il a été mis en place en respectant les recommandations de montage du fournisseur. La production de la base GN est la 1^{ère} opération mise en œuvre dans le réacteur RAE105 depuis le remplacement du disque dans le cadre de la maintenance préventive de l'installation. **La tolérance de fabrication, ainsi que la baisse d'efficacité du matériel due à la fatigue et la température d'utilisation, n'ont pas été prises en compte pour le dimensionnement du disque.** Ces éléments confirment l'hypothèse d'un disque taré à une pression de rupture trop proche de la pression d'utilisation du réacteur.



En conséquence, l'exploitant retient comme cause probable de l'accident un tarage du disque trop proche de la pression de service de la réaction entraînant sa rupture par fatigue.

LES SUITES DONNÉES

Plan d'actions en 2 axes :

✓ Remise en service du réacteur

La pression de conception du réacteur est de 5 bar à 20 °C. Les experts en ont déduit que sa pression maximale de service ne doit pas dépasser 4,8 bar à 140 °C.

L'installation est modifiée :

- Alarme pression haute avec un seuil à 3 bar.
- Soupape d'échappement tarée à 3,5 bar.
- Disque de rupture taré à 4,8 bar maximum à 140 °C.
- Évacuation du conduit d'échappement du disque de rupture détournée provisoirement vers une zone étanche et peu fréquentée.

De plus, les consignes d'exploitation sont actualisées (T et P indiquées sur la feuille de suivi existante).

✓ Bilan de vérification des dispositifs de sûreté statiques

Durant les années 2003-2004, un bilan complet des soupapes et des disques de rupture associés aux réacteurs et aux utilités a été réalisé sur le site. Cette étude a coûté 50 000 euros. Près de 250 organes ont ainsi été répertoriés et contrôlés, de même que la collecte de leurs échappements. Leur adéquation avec le matériel et les procédés a été vérifiée. Les réactions mises en œuvre ont été analysées pour déterminer les conditions normales de fonctionnement et les possibilités de dérives : emballement, chauffe excessive... Pour arriver aux principales conclusions suivantes :

- ✓ Sur le site, seule la fabrication de base GN est effectuée sous pression en fonctionnement normal.
- ✓ Le bon dimensionnement (pression et diamètre) des disques et soupapes a pu être déterminé. Certains de ces organes ont été changés.
- ✓ Aucun disque de rupture n'est relié à un réseau de collecte sur le site de Clamecy. Les disques de l'atelier F5 ont été équipés de collecte par catch-tank. Les autres ateliers ne présentant pas de risques particuliers en cas de rupture de disque, n'ont pas été équipés de la sorte.

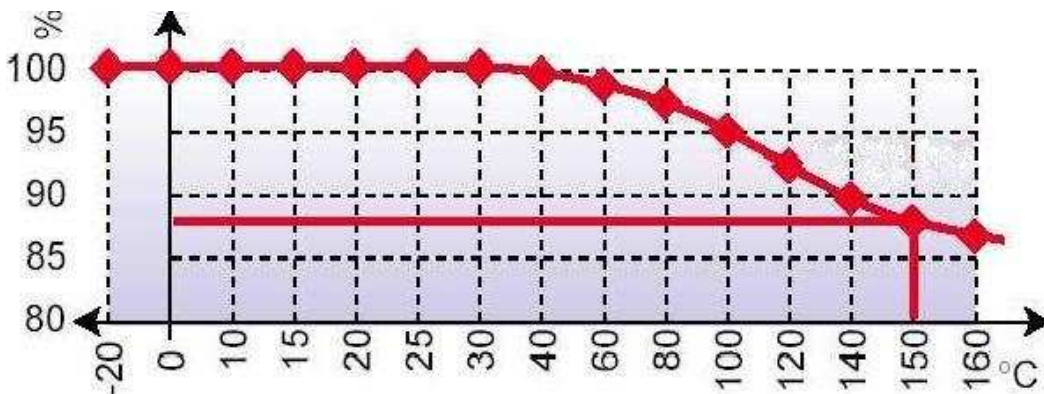
LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Les principaux enseignements tirés de cet accident portent sur :

- ✓ L'importance du montage du disque de rupture : sens de montage, nombre de vis, couple de serrage...
- ✓ La collecte des rejets du disque de rupture dans des lieux confinés et sans risque pour les personnes.
- ✓ Lors du dimensionnement d'un organe de sécurité, la prise en compte non seulement de la tolérance de fabrication, mais aussi de la perte d'efficacité par fatigue et de la perte d'efficacité en condition particulière (ici en l'occurrence la température).

Dans le cas présent :

- ✓ **Température de 140 °C** . D'après une abaque du constructeur du disque, la pression de rupture à 140 °C est égale à 90 % de la pression nominale donnée pour 20 °C.



- ✓ **Tolérance de fabrication +/- 10%** : cette tolérance varie en général entre 3 et 10 % selon la nature et le prix du disque.
- ✓ **Coefficient de fatigue de 85 % de la pression minimum d'éclatement**. Sur un procédé batch, un disque est soumis à des contraintes répétitives qui l'affaiblissent. Le coefficient de fatigue ou taux de service permet de prendre en compte ce phénomène. Il peut varier de 70 à près de 100 % selon la nature du disque.

Ainsi sur le disque incriminé, **la pression nominale de rupture de 3 bar à 20 °C** n'est plus que de 2,7 bar à 140 °C avec une tolérance de +/- 10 %. Dans le cas défavorable, la pression de rupture du disque neuf est donc de 2,43 bar. Mais après sa mise en service, contraint à la fatigue, **le disque peut se rompre au delà d'une pression dans le réacteur égale à 2,07 bar**.