

Fuites sur un iso-conteneur de trichlorure de phosphore

Le 25 août 2003

Fos sur Mer – [Bouches du Rhône]
France

Chimie
Chargement / Déchargement
Dégazage
Facteur humain
Défaillance organisationnelle
Communication
P.O.I.

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

En 2003, une seule société exploite l'usine de fabrication de chlore et ses unités annexes dont une unité de fabrication de trichlorure de phosphore (PCl₃) disposant d'un poste de chargement pour expédition. En 2004, une société internationale spécialisée dans la fabrication du phosphore et de ses dérivés rachète l'unité de PCl₃ et devient titulaire de l'autorisation d'exploiter délivrée au titre de la législation des installations classées. Cependant, l'ancien exploitant reste opérateur de l'unité par une convention de partenariat. Le site est classé AS (Seveso seuil haut).

L'unité :

La capacité de l'unité de fabrication de PCl₃ est de 16 000 t/an, 550 t de PCl₃ (unité et stockage) et 200 t de phosphore sont stockées et mises en œuvre sur le site qui produit également du chlore.

La réaction de fabrication mise en œuvre $3 \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{P}_4 \rightarrow 2 \text{PCl}_3$ est très exothermique ($\Delta H = -306,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le trichlorure de phosphore est un liquide ($T_{\text{fusion}} = -93^\circ\text{C}$, $T_{\text{eb}} = 76^\circ\text{C}$), plus lourd que l'eau ($d = 1,6$), dont les vapeurs sont plus denses que l'air ($d = 4,8$). Classé très toxique (par inhalation et ingestion), il s'hydrolyse spontanément en présence d'humidité en produisant des vapeurs suffocantes (chlorure d'hydrogène). Produit corrosif et ininflammable, son hydrolyse très exothermique et sa décomposition peuvent être assimilées à une "explosion".

LES ACCIDENTS, LEUR DÉROULEMENT ET LEURS CONSÉQUENCES

Les accidents :

Accident du 25/08/03 matin – Chargement :

Vers 10 h, l'opérateur en poste au chargement de PCl₃ débute le remplissage d'un iso-conteneur d'un nouveau type, utilisé pour la première fois dans l'établissement, pour une quantité de 14,6 m³ (23,5 t). Il est assisté du chauffeur de l'ensemble routier sur lequel est monté le réservoir.

Après les tests préliminaires sur les vannes automatiques, l'opérateur connecte l'iso-conteneur en se référant aux couleurs et indications des 2 manchettes : l'une verte (couleur de l'azote pouvant être utilisé pour accélérer la vidange), l'autre marquée de 2 traits rouges (marque usuelle du tube plongeur). Il démonte les tampons obturant les vannes automatiques, connecte le flexible de remplissage à la vanne marquée du symbole du tube plongeur, relie la sonde capacitive (sécurité de suremplissage) et le tuyau souple d'évacuation des vapeurs vers la colonne d'abattage à la vanne marquée de la couleur verte. Il commence ensuite le transfert de PCl₃ en libérant les vannes automatiques pneumatiques au moyen des vannes manuelles les reliant au circuit d'air comprimé du tracteur, puis en démarrant ensuite la pompe de chargement. Ces vannes manuelles sont marquées "gaspindel" et "steigrohr" sans signification pour les intervenants.

Après 3 min, la sonde capacitive anti-débordement se déclenche, conduisant à l'arrêt de la pompe de charge et à la fermeture automatique des vannes. En l'absence d'anomalie évidente, l'opérateur nettoie la sonde et reprend la procédure de chargement par 2 fois, l'alarme se déclenchant de nouveau après 2 min.

Lors du 4^{ème} essai, l'opérateur écarte préalablement les contacts de la sonde puis relance la séquence de chargement. Un débordement de PCl_3 se produit alors par le boa de dégazage (tuyau souple, non étanche).

Accident du 25/08/03 après-midi – Dégazage :

Après avoir analysé et compris les causes de l'incident du matin (confusion entre les tubes plongeur et d'évent), le dégazage de l'iso-conteneur est entrepris. Ce dernier est alors en légère surpression due à l'exposition au soleil. Après manipulation d'une vanne par le chauffeur, le liquide est poussé par la pression interne et jailli au droit de l'opérateur.

Les conséquences :

Accident du 25/08/03 matin – Chargement :

Selon l'exploitant, une centaine de litres de trichlorure de phosphore émis à l'atmosphère s'hydrolysent pour former un nuage compact et dense de chlorure d'hydrogène, extrêmement difficile à dissiper.

Le POI de l'établissement est déclenché par les opérateurs en salle de contrôle lorsqu'ils aperçoivent le nuage blanc. Un rideau d'eau de type "queue de paon" est mis en place. Des difficultés sont cependant rencontrées pour déclencher les pompes incendie : 3 appels seront nécessaires. Le POI sera levé 20 min après son déclenchement.

Sous l'effet du vent faible de secteur nord (4 à 5 m/s), le nuage qui se déplace sur plusieurs centaines de mètres sans se diluer incommode successivement 5 employés d'un site chimique voisin (classé Seveso seuil haut) qui déclenche préventivement son POI et 10 salariés d'une société de traitement de déchets industriels qui ordonne le confinement de son personnel. Aucun blessé n'est à déplorer sur le site directement impliqué.

Accident du 25/08/03 après-midi – Dégazage :

L'opérateur, recevant le jet de PCl_3 , est brûlé (1^{er} degré) aux jambes. Le chauffeur, légèrement en retrait, est incommodé en sus de quelques brûlures légères aux avant-bras.

Le volume de PCl_3 rejeté est évalué à moins d'une centaine de litres, mais l'importance du nuage de chlorure d'hydrogène formé conduit l'exploitant à déclencher une nouvelle fois son POI. Du fait d'un changement de direction du vent (secteur ouest – 10 m/s), les sites alentours n'ont pas été concernés par le nuage, mais le site chimique voisin a néanmoins déclenché son POI par précaution.

Lors des 2 incidents, le réservoir ne contenait que 4,65 t (2,9 m³) de PCl_3 , dont environ 200 l (300 à 350 kg) ont dû être vaporisés.

Echelle 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 États membres pour l'application de la directive 'SEVESO', les 2 accidents peuvent être caractérisés par les 4 indices suivants, compte-tenu des informations disponibles.

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 checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" 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 et le mode de cotation correspondant sont disponibles à l'adresse suivante : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>

Les 350 kg de trichlorure de phosphore rejetés représentent 1,75 % du seuil Seveso correspondant (20 t – très toxique), ce qui équivaut au niveau 3 de l'indice "matières dangereuses relâchées" selon le paramètre Q1. Le niveau 3 de l'indice "conséquences humaines et sociales" est lié au paramètre H5 : 15 personnes du public et 2 employés du site ont été soignés sur place pour blessures légères.

L'ORIGINE, LES CAUSES ET LES CIRCONSTANCES DES ACCIDENTS

L'accident du 25/08/03 matin - Chargement

L'inversion du branchement des tuyaux de remplissage et de dégazage sur l'iso-conteneur est à l'origine de la fuite de PCl_3 via le tube plongeur relié au boa de dégazage. Les manchettes (amovibles) de couleur différenciant la vanne reliée au tube plongeur de celle liée à l'évent de l'iso-conteneur avaient été interverties et les indications en langue allemande sur les vannes manuelles étaient incompréhensibles pour les opérateurs ("gaspindel" et "steigrohr" signifient respectivement "évent" et "tube plongeur").

L'accident du 25/08/03 après-midi - Dégazage

Lors de la phase de dégazage, les 2 joints pleins ont été démontés mais seuls le boa et la sonde ont été montés sur l'évent. Le tube plongeur est donc resté sans protection. Le chauffeur, en manipulant par erreur la vanne manuelle d'ouverture du tube plongeur au lieu de la vanne d'ouverture de l'évent, a ouvert le tube plongeur par lequel a jailli le liquide du fait de la légère surpression dans le conteneur.

Le dégazage est une opération inhabituelle sur le site. Bien qu'ayant fait l'objet d'une analyse, cette opération n'a pas suivi la procédure normale relative à la "maîtrise des procédés" ; l'examen préalable a été réalisé sans respect des consignes de sécurité et d'analyse qui prescrivent notamment des listes de points à examiner, procédure omise dans le cas présent.

LES SUITES DONNÉES

Les suites techniques immédiates :

Le lendemain, le dégazage est poursuivi avant évacuation du conteneur vers le site allemand du donneur d'ordre. Pour cela, les opérateurs équipés de combinaisons étanches et d'appareils respiratoires interviennent encadrés par une équipe de première urgence des marins pompiers (corps public de Marseille). Par ailleurs, pour gérer au mieux le dégazage, 2 vannes manuelles sont ajoutées en complément des vannes automatiques.

Les suites techniques et organisationnelles à court et moyen termes :

Le poste de chargement est modifié pour disposer d'une part, d'un bras rigide sur la ligne de chargement et d'autre part d'un tuyau de captation étanche pour le raccordement à la colonne d'abattage.

La protection du personnel est améliorée. Les gants et combinaisons plastiques sont maintenus, mais de nouveaux casques de protection à visière sont fournis.

En sus des mesures prises pour favoriser un déclenchement plus rapide des moyens incendie (pomperie d'eau), les procédures du POI sont modifiées pour y intégrer l'information des sites voisins en cas de déclenchement d'alerte.

La procédure d'agrément de nouveaux emballages est revue : tout nouveau modèle de conteneur ne peut être admis qu'après une procédure de validation avec fourniture préalable des plans et notice technique du matériel en français.

A la suite du changement d'exploitant, les personnels du site (opérateur) se sont rendus sur le site principal du donneur d'ordre en Allemagne (groupe devenu exploitant en 2004) pour notamment échanger les bonnes pratiques avec les opérateurs allemands.

Un groupe de travail internes aux unités européennes du groupe (Pays Bas, Allemagne, France) est mis en place pour examiner plus précisément les spécificités et les risques liés aux postes de chargements et aux produits chimiques, tant sur le plan 'hygiène et sécurité' que sur le plan environnemental.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Plusieurs éléments de retour d'expérience peuvent être retenus :

- ✓ les phases de chargement et de déchargement de produits chimiques sont des opérations accidentogènes qui demandent à ce titre une vigilance accrue,
- ✓ malgré l'appellation "iso-conteneur", il n'existe pas de normalisation européenne concernant ces réservoirs ou le codage par couleurs lié à la nature des orifices. Aussi est-il important de définir, sur chaque site industriel, une signalétique claire et standardisée pour les organes de raccordement, les vannes, les conduites...et veiller à ce que les indications d'utilisation soient écrites en français,
- ✓ l'utilisation de nouveaux équipements et matériels est un facteur de risque : une procédure de validation de ces équipements associée à une formation du personnel est de nature à faire progresser la sécurité,
- ✓ Une opération inhabituelle ou exceptionnelle – qui peut faire suite comme dans le cas présent à une situation accidentelle – doit faire l'objet d'une analyse de risque préalable complète, sous peine d'entraîner un (sur)accident.