# Émissions de vapeurs d'acide chlorhydrique (HCl)

13 mai 1993

## Port de Bouc (Bouches du Rhône) France

**Maintenance / travaux**
**Nettoyage**
**Organisation / Procédures**
**Analyse de risques**
**Acide**
**Impact médiatique**

## LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

### Le site :

L'usine produit du dichlorure de disoufre ($S_2Cl_2$, également appelé monochlorure de soufre, produit intermédiaire de la chaîne halogénée du soufre) par barbotage du chlore gazeux dans le soufre liquide. Fabriqué dans l'usine à hauteur de 3 000 t/ an, ce chlorure est utilisé en interne ou vendu.

Le stockage de ce produit est réalisé dans deux réservoirs de 50 $m^3$ non soumis à la réglementation des appareils à pression de gaz (A.P.G.).

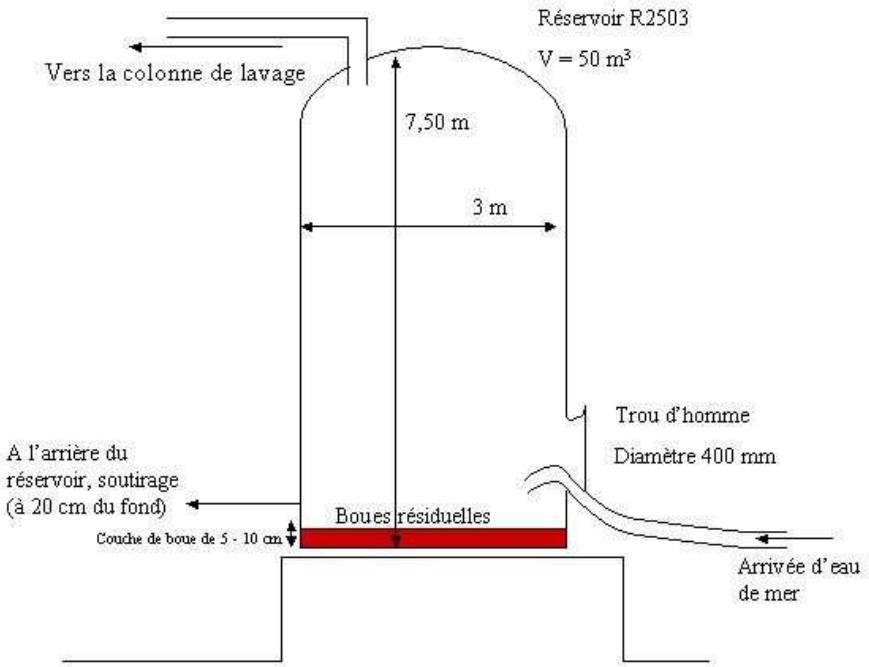
### L'unité impliquée :

Une amorce de fissure sur la soudure de jonction robe-fond est décelée sur le réservoir R 25.03. Une intervention dans le cadre de travaux de maintenance est prévue ; celle-ci nécessite une vidange préalable de la cuve.

Le réservoir est ainsi vidé, puis préparé quelques jours auparavant :

- les canalisations d'amenée et de vidange du produit sont isolées par des tampons pleins,
- un trou d'homme de 400 mm de diamètre à la base du réservoir est ouvert, l'opercule est maintenu entrouvert à l'aide d'un boulon de liaison,
- une canalisation de liaison entre le dôme du réservoir et une colonne de lavage est maintenue pour capter les vapeurs d'acide chlorhydrique.

Une boue plus ou moins compacte et d'une épaisseur moyenne de 60 mm reste cependant encore au fond de l'appareil. Cette boue contient des produits de corrosion, 50 % de monochlorure de soufre et divers autres impuretés.



En début d'après-midi, l'exploitant décide de rincer le réservoir. Des consignes spécifiques, préalablement rédigées à cet effet, décrivent cette opération. Elles ne précisent pas la composition des boues à curer mais prévoient cependant la mise en place d'importants moyens d'aspersion pour lutter contre l'émission éventuelle de vapeurs acides. Le monochlorure de soufre s'hydrolyse en effet violemment au contact de l'eau pour former de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de soufre à la suite de réactions chimiques exothermiques.

Conformément au mode opératoire, les établissements industriels voisins et une gare de triage sont avertis avant le début des opérations. Des rideaux d'eau sont mis en place sur les trois côtés « accessibles » du site, des queues de carpes du côté de la gare, ainsi qu'une lance à eau de 6 cm de diamètre munie d'un canon de vaporisation au nord. Enfin, une aspiration est installée face au trou d'homme par manche de diamètre 4 cm en plus de celle en haut du réservoir qui est dirigée vers la colonne de lavage.

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

### L'accident :

Un flexible de 25 mm installé dans le réservoir par le trou d'homme est relié à un bac d'eau de mer pour bénéficier du pouvoir tampon de la solution[1]. L'opération de nettoyage commence à 13h30 à un débit approximatif de 2 l/s.

Une minute plus tard, une épaisse fumée blanche jaillit par le trou d'homme entrouvert. L'injection d'eau est stoppée.

Les opérateurs constatent une diminution sensible des émanations 3 minutes après l'arrêt de l'injection d'eau ; 5 minutes plus tard, plus aucun dégagement n'est observé par le trou d'homme. La canalisation de liaison à la colonne d'abattage suffit pour capter les vapeurs résiduelles.

Le dispositif d'abattage a été efficace latéralement. Cependant, au droit du réservoir, une colonne chaude de vapeurs acides s'élève dans l'atmosphère au-dessus des installations. Les opérateurs, rassurés par l'important dispositif installé, ne s'en aperçoivent pas. Satisfaits de leur manipulation, ils ne s'imaginent pas que les vapeurs acides peuvent avoir un impact hors du site et ne jugent pas utile de prévenir les pompiers locaux ou même leur direction.

Le nuage formé se déplace sous l'effet du vent et, une fois refroidi, retombe sous la forme d'un brouillard ou de fines gouttelettes d'eau acidifiées. La quantité de vapeurs acides émises sera ultérieurement évaluée à 80 kg.

### Les conséquences :

Un collège situé à 1 150 m au nord-est de l'usine se trouve sur la trajectoire du nuage au moment ou des enfants jouent dans la cour. Plusieurs de ces derniers sont incommodés (picotements aux yeux, au nez et à la gorge) et 24 d'entre eux sont évacués par les pompiers, entre 14h20 et 15h30, pour être dirigés sur le centre hospitalier le plus proche. Un examen médical permet de conclure à l'absence de tout danger.

L'accident aura toutefois un fort impact médiatique notamment en raison d'un manque d'information et d'une absence d'alerte de la part de l'exploitant.

Martigues : fuite de gaz toxique

chimique Elf-Atochem de
ier en début d'après-midi.
lèves ont été
eux ont été traités
triel a été sanctionné

Nuage acide sur le collège

*Vingt-quatre élèves du collège Daumier ont été incommodés par un nuage d'acide chlorydrique échappé de l'usine Atochem de Port de Bouc. Pourtant, aucune alerte n'a été déclenchée par l'industriel...*

Le communiqué d'Atochem

[1] Le pouvoir tampon d'une solution est sa capacité à résister à une variation de son pH lors d'une adjonction d'acide ou de base. L'eau de mer est naturellement alcaline, d'un pH aux alentours de 8,2. L'alcalinité mesure la capacité de résister à une attaque acide, donc à une baisse du pH lors du mélange eau/acide.

## 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 :

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

La quantité de vapeurs acides émises est évaluée à 80 kg, ce qui correspond à moins de 0,1 % du seuil Seveso haut pour le HCl ; l'indice des matières dangereuses relâchées atteint par conséquent le niveau 1.

24 enfants ont été hospitalisés moins de 24 h (paramètre H5), l'indice des conséquences humaines et sociales atteint le niveau 4.

Aucun impact notable sur l'environnement n'est reporté, l'indice des conséquences environnementales égale zéro.

Par manque d'informations sur les éventuelles conséquences économiques, l'indice correspondant n'est pas côté.

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

L'adjonction d'eau sur le chlorure de soufre a conduit à une hydrolyse de ce dernier avec formation d'abondantes vapeurs (fumées) riches en acide chlorhydrique non maîtrisées.

# LES SUITES DONNÉES

L'exploitant sera sanctionné pour non information de l'administration et absence d'organisation des secours alors que le nuage acide portait atteinte à l'environnement. L'administration sera en effet prévenue par les pompiers et mettra 2 h pour identifier l'établissement responsable.

La remise en service de l'exploitation de stockage de monochlorure de soufre est subordonnée à une nouvelle procédure d'autorisation.

L'exploitant modifie sa procédure d'intervention, remet à jour son étude de dangers, sensibilise le personnel à la potentialité d'un risque et améliore la communication d'urgence entre l'usine et son voisinage.

# LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Cet accident n'a heureusement eu que des conséquences limitées à l'extérieur de l'usine. Cependant, il apparaît que les conséquences potentielles de la réaction de neutralisation pratiquée avaient été notoirement sous-évaluées lors de la préparation de l'intervention. Cela s'est traduit par le constat d'un sous-dimensionnement du dispositif normal de traitement des gaz, et le rejet à l'atmosphère d'un nuage de vapeur d'acide chlorhydrique, malgré l'implantation des rideaux d'eau en périphérie.

A ces défaillances constatées dans la programmation, la préparation et la réalisation des opérations de maintenance s'ajoute l'influence de l'erreur d'appréciation humaine de l'événement. La mauvaise appropriation par les opérateurs de l'importance du dégagement gazeux, de la vulnérabilité des rideaux d'eau et des conséquences potentielles du nuage hors de l'établissement n'a pas permis de déclencher les mesures d'alerte à l'extérieur du site.