Rejet à l'atmosphère d'un mélange réactionnel dans une usine chimique

6 avril 1994

Mulhouse (Haut Rhin)

France

Chimie fine
Rupture
Disque de rupture
Soupape
Pollution des sols

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

Construite en 1892 à l'écart de la ville, dans un secteur aujourd'hui très urbanisé, l'usine fabrique des produits phytosanitaires, des principes actifs à usage pharmaceutique et vétérinaire, des matières de base pour colorants et des additifs pour l'industrie du caoutchouc et des matières plastiques.

Le site qui emploie environ 300 personnes, est classé Seveso seuil haut.

L'unité impliquée :

L'atelier Nitranilines fabrique sur plusieurs chaînes de réacteurs des dérivés de la nitraniline à partir de dérivés de chlorobenzène. Ces produits sont utilisés pour fabriquer des colorants ou des produits phytosanitaires.

Le réacteur à l'origine de l'accident dispose d'un évent atmosphérique muni en parallèle de deux soupapes de décharge tarées à 50 bar et d'une vanne de secours automatique. Cet ensemble (soupapes / vanne de secours) est protégé par un disque de rupture taré à 48 bar. Les mesures de pression et de température du réacteur sont relayées et enregistrées en salle de commande permettant ainsi le suivi des fabrications en cours.

Photo exploitant

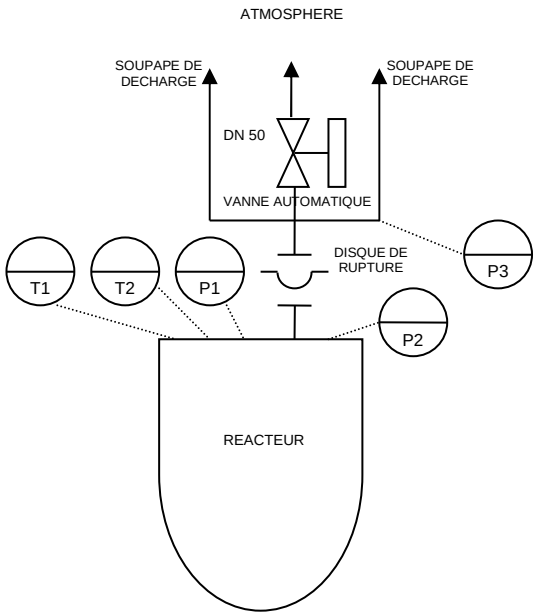
L'ACCIDENT, SON DÉROULEMENT, SES EFFETS ET SES CONSÉQUENCES

L'accident :

Le disque de rupture d'un des réacteurs de production de paranitroaniline éclate à 21h31 alors que les paramètres de fonctionnement (pression et température) sont stables et qu'aucune dérive réactionnelle n'est constatée. Une des soupapes de décharge s'ouvre à son tour durant 40 secondes, provoquant le rejet à l'atmosphère du mélange réactionnel. Le réacteur est ensuite mis sous refroidissement rapide.

L'opérateur ne constate aucune pollution visuelle sur la toiture, ni dans les environs de l'atelier, mais il fait nuit. Celle-ci ne sera découverte que le lendemain à 6h40 : le mélange réactionnel rejeté à l'atmosphère, s'est déposé sous forme de poussières jaunes principalement en dehors des limites de l'usine. La procédure d'alerte est alors déclenchée, une cellule de crise est constituée à 8 h soit plus de 10 h après l'accident. Le commissariat et l'inspection des installations classées sont prévenus. Un périmètre de sécurité est établi.

Schéma simplifié du réacteur et de son environnement



T1, T2 : Capteurs de température du réacteur
P1, P2 : Capteurs de pression du réacteur
P3 : Capteur de pression détectant l'éclatement du disque de rupture
DN50 : Vanne automatique fermée au moment de l'accident

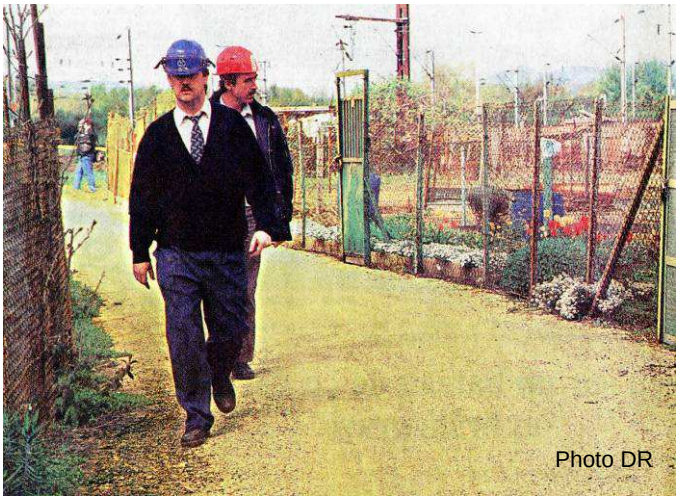
Les conséquences :

Le paranitrochlorobenzène et la paranitroaniline, substances toxiques et dangereuses par inhalation ou ingestion, peuvent entraîner une baisse des globules rouges si elles sont absorbées régulièrement (hémolyse) ; 500 kg de mélange réactionnel composé de 100 kg de ces substances et de 400 kg de phase ammoniacale, ont été rejetés à l'atmosphère.

Les pompiers ont été alertés par les agents des chemins de fer en poste de nuit, atteints d'irritations aux yeux et de gène respiratoire. Une vingtaine d'agents est examinée par le médecin du travail. Parmi eux, 2 personnes se plaignant de maux de tête sont conduites à l'hôpital, cependant les tests médicaux se révéleront négatifs.

Le rejet s'est déposé sur des jardins familiaux, une voie ferrée et un parking de la société gérant les voies. Environ 3 ha sont recouverts d'une pellicule jaune.

L'accident a conduit à un arrêt de production des chaînes concernées pendant environ 1 mois, entrainant des pertes d'exploitation de 6,4 MF (1,3 M€ valeur 2013). Les dommages matériels sont estimés à 1 MF (205 k€ valeur 2013) et le coût de la dépollution à 1,3 MF (267 k€ valeur 2013) .



Jardins souillés par les retombées de paranitrochlorobenzène et paranitroaniline.

Échelle européenne des accidents industriels:

En utilisant 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 2 substances impliquées dans l'accident (paranitroaniline et paranitrochlorobenzène) ont toutes les deux un seuil Seveso de 200 t. La quantité de substance relâchée étant de 100 kg, l'indice relatif aux quantités de matières dangereuses relâchées est de 1 (cf. paramètre Q1).
L'accident a fait 2 blessés légers, l'indice relatif aux conséquences humaines et sociales est donc de 1 (cf. paramètre H5).
La surface de sol pollué nécessitant un nettoyage étant de 3 ha, l'indice relatif aux conséquences environnementales est de 3 (cf. paramètre Env13).
Compte tenu des dommages matériels (1 MF soit 0,15 M€), des pertes d'exploitation (6,4 MF soit 0,98 M€) et du coût de la dépollution (1,3 MF soit 0,2 M€) (cf. paramètres €15, €16 et €18), l'indice relatif aux conséquences économiques est de 3.

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

Le réacteur travaille normalement à une pression de 41 bar. Son disque de rupture est taré à 48 bar et les 2 soupapes de sécurité à 50 bar. L'accident est dû à la rupture prématurée du disque de sécurité protégeant l'appareil puis à l'ouverture d'une des soupapes en aval.

Cette rupture à 41 bar ne peut pas s'expliquer par la tolérance de +/ - 2 % autour de la pression nominale de rupture à 48 bar. Elle résulte plus probablement d'un défaut de conception disque / support. Une analyse métallurgique détaillée du disque éclaté montre que sa corrosion sur les 2 faces a pu diminuer ses caractéristiques mécaniques. Par ailleurs, l'expertise indique qu'un affaiblissement des caractéristiques mécaniques nominales du disque à la suite d'efforts parasites engendrés par son environnement, ne peut être exclu.

Concernant l'ouverture d'une des soupapes situées en aval à une pression nettement inférieure à la pression de tarage, une étude spécifique (coût 1,5 MF soit 308 k€ valeur 2013) est effectuée. Celle-ci démontre qu'avec la configuration en « chandelier » présente sur le réacteur, le pic de pression engendré par la rupture du disque suffit à entraîner une montée en pression jusqu'à 69 bar, pression supérieure à la pression de tarage, provoquant donc l'ouverture d'une des 2 soupapes.

LES SUITES DONNÉES

L'exploitant met en œuvre les mesures d'urgence suivantes :

- Nettoyage du parking et de la voie ferrée au moyen de lances à eau. La très faible quantité de produit permet de le diluer sans risque pour la station d'épuration de la ville où sont traitées les eaux polluées.
- Décapage des sols pollués des jardins familiaux sur 5 cm d'épaisseur, soit 700 t de terre, végétaux et débris divers, stockées sur une aire étanche du site puis acheminées vers une décharge de classe I.

Avant et après le nettoyage, des prélèvements sont effectués pour analyse. Ces points de prélèvement en surface et entre 5 et 15 cm de profondeur, au nombre de 15 et 10 respectivement avant et après nettoyage, donnent une bonne représentativité de la zone affectée et permettent de vérifier l'acceptabilité de la pollution résiduelle des sols (dépollution réalisée à 99,7 %).

Décapage des sols des jardins familiaux

Des expertises sont réalisées sur les disques de ruptures et les soupapes de même type dans l'usine.

Les disques de rupture :

- Vérification de la conformité du disque incriminé par rapport aux spécifications de la commande.

- Recensement des incidents déjà survenus pour les disques en service, tests et expertises visant à déterminer les causes pouvant conduire à des ruptures prématurées.
- Tests d'éclatement en laboratoire sur des disques neufs avec montage de ces derniers sur différents supports.
- Analyse métallurgique détaillée du disque éclaté.

Les soupapes :

- Examen visuel des organes internes et contrôle de la pression de tarage des 2 soupapes du réacteur en cause.
- Contrôle de la pression de tarage sur les autres soupapes.
- Etude des conditions d'ouverture et de fermeture des soupapes et contrôle approfondi des organes internes.
- Vérification de la procédure de retarage des soupapes.

Au niveau des disques de rupture, les expertises ont montré une corrosion du disque incriminé sur ses 2 faces. Par ailleurs, plusieurs ruptures de ce type ont été recensées en interne ces 10 dernières années avec, selon son type, un disque en service sur 4 concerné après 140 à 800 cycles de fonctionnement.

En ce qui concerne les soupapes, ces études ont permis de mettre en évidence des écarts par rapport à l'origine de la géométrie de certaines pièces constitutives, écarts risquant de modifier leur comportement dynamique. Aucun défaut de tarage ou mécanique n'a été mis en évidence.

Des recherches approfondies ont été menées sur la conception d'un ensemble disque de rupture / soupape, en particulier sur la géométrie des « chandeliers » afin de maîtriser les phénomènes de pics de pression engendrés par l'éclatement d'un disque. Ce phénomène « onde de choc » a bien été mis en évidence lors d'essais en laboratoire et en configuration industrielle. Deux laboratoires universitaires ont participé à cette étude. Le premier a conçu un tube à choc permettant une approche expérimentale du phénomène, le second a établi une modélisation mathématique de la configuration matérielle présente au niveau du réacteur. Cette modélisation a confirmé le phénomène « onde de choc ».

L'alerte a été donné tardivement car les opérateurs n'ont pas détecté l'ouverture des soupapes et n'ont pas vu les retombés sur les sols du fait de l'obscurité. L'exploitant installe un système mécanique de détection de leur ouverture qui consiste en un opercule en sortie de l'évent associé à un contrepoids de couleur vive et à un panier de réception, tous deux directement visibles des opérateurs dans l'atelier. Une réflexion est également menée concernant la mise en place d'une détection redondante relayée en salle de commande et les consignes d'alerte pour le personnel de l'atelier sont modifiées.

Enfin, l'exploitant étudie la mise en place d'équipements permettant d'éviter les rejets vers le milieu naturel. Ces derniers comprendraient en particulier une « baudruche » située à l'extérieur et raccordée au collecteur général des évents. Les émissions de gaz seraient ainsi recueillies dans une large gamme de pression. Par ailleurs, l'exploitant a engagé une discussion avec la ville de Mulhouse pour acquérir les terrains des jardins familiaux et en faire un glacis industriel. Ces terrains seront rachetés par l'entreprise au début de l'année 1995.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

La chronologie des évènements fait apparaître les points faibles suivants :

- l'éclatement du disque de rupture s'est produit à une pression inférieure à celle prévue,
- la soupape de décharge n'aurait pas dû s'ouvrir si la configuration disque / soupape n'avait pas induit une surpression par onde de choc supérieure à la pression de tarage,
- l'ouverture de la soupape n'a pas été détectée induisant un important retard pour l'évaluation des conséquences de l'incident et la mise en œuvre des mesures d'urgence,
- les consignes d'alerte se sont avérées incomplètes.

Identification et évaluation des risques, contrôles des équipements

Les ruptures de disques recensées en interne les 10 dernières années montrent le veillissement de ce type d'équipement, notamment après un grand nombre de cycles de fonctionnement. Le contrôle de l'état de ces disques et / ou leur remplacement préventif aurait permis d'éviter l'ouverture intempestive du disque du réacteur concerné.

Le disque de rupture, taré à 48 bar devait protéger efficacement le réacteur fonctionnant à 41 bar. Après ouverture du disque, les soupapes de sécurité tarées elles-mêmes à 50 bar devaient constituer une barrière supplémentaire, cependant le risque qu'une soupape s'ouvre à son tour n'avait pas été identifié.

La conception d'un ensemble disque de rupture / soupape de sécurité doit faire l'objet d'une étude précise en vue de garantir un maximum de sécurité. Cette étude comportant des tests en situation réelle aurait permis de mettre en évidence qu'une configuration en « chandelier » conduit à un phénomène « onde de choc » et de modifier l'ensemble en conséquence.

Gestion du retour d'expérience

A la suite de l'étude effectuée par l'exploitant en collaboration avec des organismes spécialisés, la géométrie du « chandelier » est améliorée pour réduire le pic de pression induit par l'éclatement du disque de rupture. L'étude a également montré que la sécurité du dispositif disque / soupape pouvait être augmentée en utilisant un embout perforé (montage du type « silencieux ») en aval de la soupape ainsi que des gaz de densité différente en amont et en aval du disque de rupture (le gaz le plus lourd se trouvant entre le disque et la soupape).

Le temps nécessaire pour donner l'alerte constitue également un enseignement. Pour intervenir efficacement, les opérateurs doivent suivre en continu non seulement tous les paramètres de la réaction, mais aussi visualiser l'ensemble des sécurités liées à l'équipement. La mise en place de détections redondantes ne peut que renforcer la détection précoce d'un dysfonctionnement. Des consignes d'alerte claires sont également des aides précieuses.

Le site autrefois à l'écart de la ville se trouve maintenant dans une zone très urbanisée. Les retombées ont eu lieu cependant sur des zones dépourvues d'habitations qu'il est encore possible de préserver pour éviter en cas d'accident des conséquences plus importantes. Transformer la zone des jardins en glacis industriel permettra d'éviter qu'un jour des habitations s'implantent à proximité. La collecte des évents constitue une barrière supplémentaire pour éviter une pollution hors du site en cas de rejet de substances toxiques.