

Fuites d'acide cyanhydrique dans une unité de production d'acrylonitrile

14 octobre 1999, 6 décembre 2000 et avril 2001

Sittard-Geleen-Born
Pays-Bas

Chimie

Canalisations

Aciers carbone / inox

Corrosion sous tension

Maintenance / Réparations

Soudures

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le complexe chimique de Sittard-Geleen-Born, près de Maastricht, propriété de l'une des plus grandes multinationales chimiques hollandaises, rassemble 57 unités sur 800 ha. Peu avant l'accident, le craqueur de naphta et l'unité de polymères ont été vendus à une autre entreprise, mais l'établissement produit encore des engrais et des produits chimiques industriels ou pour la pharmacie. Il exploite 2 unités d'acrylonitrile, appelées ACN-1 et ACN-2, construites en 1970 et fonctionnant depuis 30 ans. L'acrylonitrile est utilisé comme matière première pour la fabrication de fibres synthétiques textiles, de matières plastiques comme l'ABS et d'autres produits chimiques. Un des sous-produits principal de la synthèse de l'acrylonitrile est l'acide cyanhydrique (HCN), substance très toxique qui peut être mortelle.

Les unités ACN, certifiées ISO 14000, ont par ailleurs reçu leur autorisation d'exploitation de la part des autorités locales. La distance entre les unités et les premières habitations est de 500 m.

Au court des dernières années, plusieurs accidents ou incidents se sont produits sur ces unités :

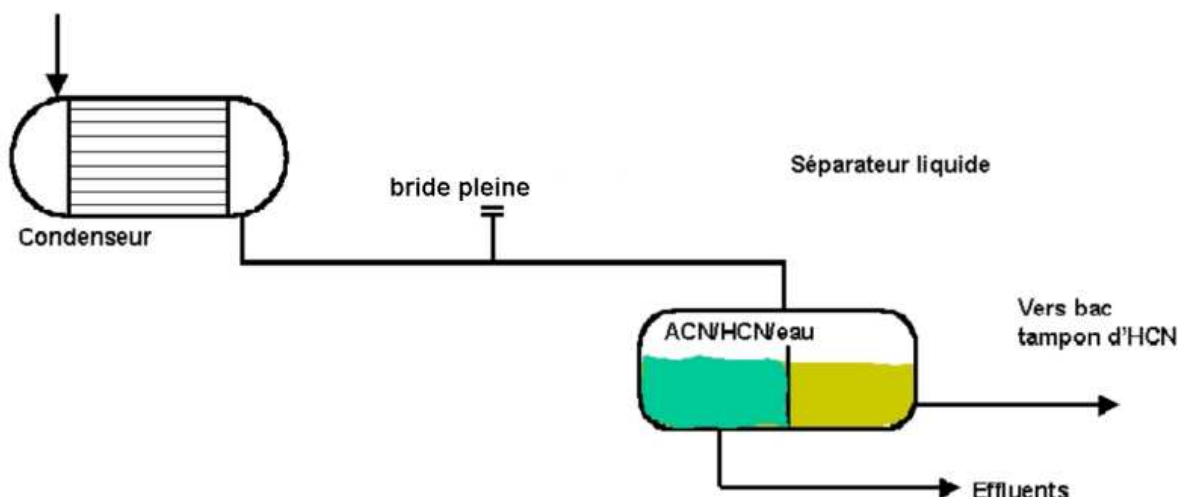
- 14 octobre 1999 : perte de confinement et fuite d'HCN consécutive à la rupture d'une canalisation,
- 6 décembre 2000 : fuite sur un bac de stockage équipé d'une cuvette de rétention, le précédent incident étant toujours en cours d'investigation.
- avril 2001 : nouvelle fuite lors du redémarrage des unités ACN.

Seul le premier incident sera présenté dans cette fiche, les 2 suivants, qui ne seront qu'évoqués dans la description des suites données, ont effectivement eu lieu lors de l'instruction ou du redémarrage de l'unité à la suite du premier incident.

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

L'accident du 14 octobre 1999 : (n° ARIA : 24856)

Une fuite se produit sur des installations fonctionnant entre 30 et 40°C sous pression atmosphérique, sur une canalisation entre un condenseur et un séparateur, comme indiqué sur le schéma ci-dessous. Évaluée à 4 000 l de solution, soit environ 200 kg d'acide cyanhydrique, la fuite résulte de l'absence d'une bride pleine sur un piquage de la canalisation.



Après enquête, il semble que cette situation ait perduré toute la semaine précédant l'accident, le piquage étant probablement colmaté par du produit polymérisé. Une surpression dans le réservoir de produit brut, due à son remplissage important, a sans doute été suffisante pour chasser le bouchon et provoquer le rejet du fluide.

Un rideau d'eau est mis en place pour éviter la dispersion d'HCN hors de l'établissement. Des contrôles de la concentration d'HCN dans l'atmosphère sont réalisés fréquemment compte-tenu de la proximité des premières habitations (moins de 500 m). L'exploitant stoppe ses unités d'ACN.

La tuyauterie en cause est remplacée et les tuyauteries du même type sont contrôlées ; aucune autre anomalie n'étant détectée, les unités d'ACN sont remises en service.

Ses conséquences :

Seul un employé est légèrement intoxiqué par l'acide cyanhydrique.

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', l'accident peut être caractérisé 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 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 et le mode de cotation correspondant sont disponibles à l'adresse suivante : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>

200 kg d'acide cyanhydrique, substance classée très toxique (seuil = 20 t), ont été rejetés lors de l'accident. Cela représentant 1 % du seuil Seveso, l'indice "matières dangereuses relâchées" est égal à 3 (paramètre Q1).

Un employé ayant été légèrement blessé, l'indice "conséquences humaines et sociales" est de 1 (paramètre H5).

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

L'inspection du travail, l'exploitant ainsi que le service chargé de l'inspection du site ont effectué des investigations pour déterminer la cause de l'accident. Selon les premières conclusions de l'enquête, la fuite résulterait d'une corrosion sous tension de la canalisation.

Qu'est-ce que la corrosion sous tension ?

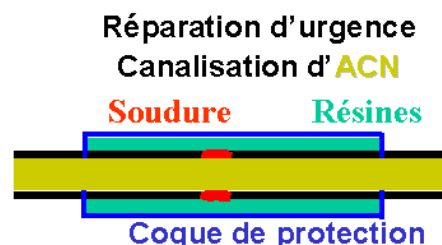
La corrosion sous tension par l'HCN est fréquente avec l'acier au carbone. En raison du soudage, ce matériau est soumis à des contraintes résiduelles jusqu'au recuit, opération qui permet de les faire disparaître. Ce recuit consiste en une montée progressive de la température jusqu'à 650 °C, puis en un refroidissement du matériau soudé jusqu'à la température ambiante. Les soudures non-traitées thermiquement sont particulièrement sensibles à la corrosion, tout particulièrement en présence d'une solution aqueuse acide. Ainsi, une concentration d'HCN de 1 % seulement est réputée dangereuse. Le recuit n'est en revanche pas nécessaire pour des assemblages soudés en acier inox. L'acier inox étant trop cher dans les années 70 et pour cette raison, les installations du type de celles décrites et leurs semblables dans le monde, ont été construites en acier au carbone.

Après l'incident, les effets de la corrosion en milieu acide ont été particulièrement étudiés. Il est apparu que ce phénomène en présence de solution aqueuse d'acide conduit généralement à une dégradation dans un délai de 6 ans d'exposition. Or, la soudure défailante lors de l'accident, au droit de la bride manquante, avait été réalisée 15 ans plus tôt, en 1984.

Lors de la construction, le concepteur avait en son temps demandé un traitement thermique des soudures dès que le fluide comprenait une concentration d'HCN supérieure à 1 %, soit 10 000 ppm.

Selon sa propre expérience, l'exploitant considérait que la corrosion n'apparaissait pas pour une concentration d'acide inférieure à 200 ppm, soit un seuil 50 fois plus bas que celui du bailleur de licence. L'exploitant aurait dû donner des consignes pour appliquer un recuit à partir de ce seuil pour toute modification future nécessitant un soudage, cependant il n'a jamais pu montrer les courbes de traitement thermique des soudures réalisées par la suite.

Après l'accident, l'exploitant ignorant le nombre et la localisation des soudures réalisées depuis, les 2 unités ont dû être entièrement contrôlées. Cette investigation a montré que 15 soudures avaient été réalisées pendant la période d'exploitation. A l'aide d'une méthode expérimentale, il a ensuite été prouvé que toutes ces soudures



présentaient de la corrosion sous contrainte alors que les soudures d'origine n'en étaient pas affectées.

Ce contrôle a également révélé la présence d'une réparation d'urgence (cf. schéma ci-avant) qui constitue normalement une situation provisoire. Dans ce cas, elle avait été réalisée en 1994 (soit 5 ans plus tôt) et aurait dû être réparée de manière plus pérenne lors de l'arrêt pour maintenance suivant (1996).

LES SUITES DONNÉES

Ces constats ont suscité de sérieux doutes sur l'intégrité de l'installation. Le parquet, informé de cette situation, a décidé d'ordonner une enquête, au regard des infractions à la « loi environnementale et criminelle ».

La communication par la presse de cet état de fait a engendré chez la population riveraine de nombreuses interrogations et un sentiment d'insécurité.

Dans le même temps, l'exploitant, qui avait repris son activité, souhaitait différer l'arrêt pour maintenance de 3 mois : l'inspection locale a alors sollicité les services d'un institut indépendant dans le but d'enquêter sur l'intégrité de l'usine. Celui-ci a donc examiné les mesures prises après l'incident, évalué le nombre de détecteurs de gaz et conclu qu'un dispositif de secours du système de détection devrait être implanté.

Il a également conclu que le report de l'arrêt pour maintenance de 3 mois ne constituait pas un problème. Suivant cet avis, l'inspection locale a accordé le délai tout en demandant que les soudures modifiées soient toutes réparées lors de l'arrêt.

Cependant, le parquet, se basant sur les conclusions de son propre expert, un cabinet américain, exprimait toujours une méfiance vis-à-vis de l'intégrité de l'usine, ce cabinet d'expert pensant en effet que la corrosion sous contrainte pouvait apparaître à des concentrations inférieures à 200 ppm.

En avril 2001, pendant l'arrêt pour maintenance, les conclusions du parquet ont été reprises par l'institut indépendant.

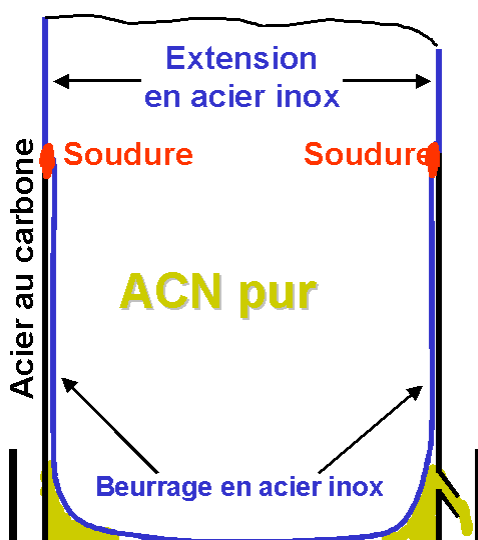
A la suite du premier incident, l'exploitant devait remplacer les parties de tuyauterie dont les soudures avaient été modifiées par des canalisations en acier inox. Du fait de la réticence du parquet, très dubitatif notamment après le second incident, l'inspection a demandé le remplacement de toutes les canalisations dont le fluide contient plus de 200 ppm d'acide cyanhydrique et ceci avant le 1^{er} janvier 2002 (Cf. descriptif du deuxième incident survenu dans l'unité ACN dans le paragraphe suivant).

Concernant les problèmes de **corrosion externe**, l'exploitant avait estimé qu'une réduction d'épaisseur jusqu'à 10 % de l'épaisseur initiale était encore acceptable du fait du surdimensionnement réalisé à la construction. L'inspection n'a pas accepté cette assertion et a demandé qu'à l'avenir toutes les canalisations dont l'épaisseur était inférieure à 50% de l'épaisseur initiale soient remplacées.

Le redémarrage des unités ne sera finalement autorisé qu'après de nombreuses discussions, compte-tenu des réticences du parquet vis-à-vis de l'exploitant.

Rappel de l'incident du 06 décembre 2000 : (N° ARIA : 24853)

600 l d'ACN brut s'écoulent d'un réservoir en acier noir, équipé d'un prolongement en acier inox. Fort heureusement, le réservoir est équipé d'une cuvette de rétention. Le produit contient 10 % d'acide cyanhydrique. La fuite résulte de la rupture de la soudure interne de raccordement des 2 parties du réservoir en acier inox. Cette modification avait été réalisée en 1974, après une fuite d'HCN due à une corrosion sous contrainte au niveau de l'acier noir. Le schéma ci-après montre le montage du réservoir, avec le prolongement en partie haute. La soudure de raccordement se situe à environ 2 m de haut, comme l'indique la photo ci-dessous.



Source : Bureau de l'environnement de la province de Limbourg – Pays-Bas

Du fait de la rupture, l'acide a attaqué l'acier noir du réservoir (paroi externe). La présence d'une ouverture en pied de réservoir a permis de détecter rapidement l'incident.

La première mesure prise par l'exploitant a été la mise en œuvre d'un film de mousse pour prévenir l'évaporation de l'acide. Le contenu du réservoir a ensuite été transféré dans une autre capacité et le réservoir défaillant a été consigné. L'ACN répandu sur le sol de la cuvette a été dirigé vers l'installation de traitement des déchets du site.

Selon l'enquête effectuée, une corrosion sous contrainte semblait encore être à l'origine de l'incident. D'après l'exploitant, cette soudure avait été réalisée dans un souci d'économie en terme d'investissement.

Après l'incident, le réservoir est finalement remplacé par une capacité entièrement en acier inox. Un autre réservoir du même type devait également être remplacé.

Incident d'avril 2001 : (N° ARIA : 24854)

Lors du redémarrage, un essai de mise en eau est réalisé pendant 2 h : les installations sont remplies d'eau pour pouvoir tester la résistance des équipements. Une fuite est alors observée sur une canalisation en inox. Dans la mesure où aucune substance toxique n'est impliquée, l'exploitant n'était pas dans l'obligation de la déclarer. Il l'a cependant fait et les maires des villages riverains en ont été informés.

Cette fuite a fait l'objet de nouvelles investigations : pour vérifier l'hypothèse d'une corrosion par le chlore de l'acier inox (du chlore est présent dans les calorifuges qui couvrent les tuyauteries), une grande quantité d'échantillons est alors prélevée et analysée. Les résultats se révéleront négatifs. Des investigations plus poussées montrent que la fuite s'est produite dans une zone où des nettoyages à la soude sont fréquemment effectués pour éliminer les dépôts de produit polymérisé. Devant l'inquiétude manifestée une fois de plus par le parquet, l'inspection demande une nouvelle expertise d'un institut indépendant, qui confirme cette hypothèse. La tuyauterie inox est alors remplacée.

A titre de précaution supplémentaire, l'exploitant doit à nouveau tester la résistance des équipements en remplissant l'installation d'eau ou d'azote et en appliquant la pression maximale de service pendant 24 h. Ces essais ont été supervisés par l'inspection et l'institut expert. Aucune fuite n'ayant été détectée, l'exploitant a été autorisé à redémarrer ses unités.

Le remplacement des tuyauteries en acier noir a finalement été demandé plus tôt que la date initialement fixée. La mise en œuvre de la détection de gaz devait être réalisée dans le même temps. La réfection totale des zones présentant de la corrosion externe devait s'achever avant 2004.



LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Plusieurs mesures ont été prises à la suite de ces incidents :

✓ Impact de la certification ISO 14 000

Il est apparu clairement que la certification d'une société selon la norme ISO 14 000 ne garantit pas un comportement respectueux des textes réglementaires. L'ISO 14000 est comparable à l'EMAS (système communautaire de management environnemental et d'audit).

En raison de ces incidents, la certification a finalement été retirée à l'entreprise.

✓ Bases de données pour la maintenance et la surveillance des installations :

Les investigations de l'exploitant, du parquet et de l'expert indépendant ont mis en évidence que les données et l'historique concernant la maintenance et les contrôles effectués par l'établissement n'étaient pas tracés ; de même, les plans des modifications n'étaient pas intégrés aux plans en vigueur pour l'usine d'ACN. Les résultats des inspections menées par l'exploitant n'étaient pas non plus compréhensibles pour des personnes extérieures à l'usine. Enfin, aucune organisation ne permettait de répertorier le suivi des inspections effectuées sous l'autorité du directeur de l'usine.

Les autorités, l'inspection en particulier, ont donc demandé à l'exploitant de mettre en place une base de données pour la planification et le suivi de toutes les inspections nécessaires. Ce dispositif sera ensuite généralisé à l'ensemble du site, les unités d'ACN étant utilisées comme des unités « pilotes » pour le développement de ce système.

✓ **Modification de l'autorisation d'exploiter :**

Le régime de contrôle diffère selon que les installations aient été construites avant ou après 1984, celui correspondant aux installations anciennes étant moins strict que son homologue pour les nouvelles installations. Pourtant, le régime des installations anciennes, du fait d'un facteur de risque plus important, aurait dû être plus sévère au contraire.

Il a donc été décidé d'appliquer le même régime pour l'ensemble de l'usine, sur la base de la directive Seveso II. A la suite de cette décision, 42 autorisations détenues par l'exploitant ont fait l'objet d'une révision.