

Explosion d'une canalisation de chlore

Le 21 mai 2005

Champagnier [Isère]

France

Détonation
Canalisation
Chlore
Hydrogène
Chlorure ferrique
Traçage
Corrosion
Consignation
Maintenance

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Les sites :

Intégrée à la plate-forme chimique du Pont-de-Claix, l'usine produit du chlore et de la soude. Elle exploite également un chloroduc pour le transfert d'une partie du chlore fabriqué vers un site utilisateur synthétisant principalement du chloroprène par chloration du butadiène.

Les sites producteur et utilisateur, classés Seveso seuil haut, emploient respectivement 280 et 250 personnes.

L'unité impliquée :

La canalisation aérienne de 3 600 m de long, 8 pouces (soit 207 mm) de diamètre intérieur et 5,6 mm d'épaisseur, est utilisée pour le transport de chlore gazeux entre les deux établissements précités. Elle est située sur un terrain propriété de l'exploitant, à l'exception d'un passage sur une voie de circulation ouverte au public.

Construite en 1961, elle a d'abord été utilisée pour le transport de chlorure d'hydrogène anhydre (HCl) jusqu'en 1975, puis pour le transport de chlore (Cl₂) désoxygéné et séché à partir de 1986. Cette canalisation n'a pas été exploitée entre 1975 et 1986.

En acier peint et calorifugée sur toute sa longueur, la conduite dispose en partie externe supérieure d'un traçage électrique par effet de peau, composé de deux boucles indépendantes de 1800 m, l'une coté producteur, l'autre coté utilisateur. En service, la pression absolue de chlore gazeux dans la canalisation est de 5,3 bar (soit 4,3 bar relatifs) pour une température de peau régulée entre 25 et 30 °C.

Cette canalisation de transport qui n'a pas fait l'objet d'une déclaration d'intérêt général, est réglementée par un arrêté préfectoral pris en 1986 au titre de la législation des installations classées.

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

L'accident :

Le 21 mai 2005 vers 10h50, une explosion majeure, entendue à plusieurs kilomètres à la ronde, se produit au niveau du chloroduc à 150 m du point de livraison du site utilisateur ; elle s'accompagne de l'émission d'un nuage rougeâtre.

Les conséquences :

Aucune victime n'est à déplorer. Seuls des dommages importants sur les matériels et sur la végétation sont constatés. Le transfert du chlore ayant été interrompu la veille, la quantité de chlore émise à l'atmosphère est estimée à 475 kg. Le chloroduc est sectionné dans sa



Source : DRIRE Rhône-Alpes

partie terminale, sur une longueur de 64 m en 3 tronçons avec projection de fragments ; et notamment :

- sur le site utilisateur :
 - ✓ un élément de 20 à 30 kg, à 180 m de la zone sectionnée du chloroduc,
 - ✓ un élément de 10 à 20 kg à 150 m.
- Dans le champ à l'est du chloroduc :
 - ✓ un élément de 30 à 40 kg, à 85 m,
 - ✓ un élément de 10 à 20 kg, à 70 m.
- Sur le chemin vers le nord :
 - ✓ un élément de 10 à 20 kg, à 60 m.



Source : DRIRE Rhône-Alpes

Près de la zone de rupture la plus proche du site producteur, l'environnement immédiat est maculé d'une poudre rouge foncé, constituée en majorité du chlorure ferrique (FeCl_3) contenu dans la couche de passivation de la conduite.

Les dommages relevés (rupture en hélice, onde de pression...) confirment le caractère détonant de l'explosion.



Source : DRIRE Rhône-Alpes



Source : DRIRE Rhône-Alpes

D'importants impacts sont relevés sur les installations proches :

✓ l'effet de souffle est à l'origine de dommages sur le bardage et les chaînes d'un bâtiment du site utilisateur ; l'un des éléments projeté a endommagé une toiture.

✓ Quatre canalisations (diamètre 100 mm) - deux d'azote (13 bar, 2 à 3 000 m³/h), une d'oxygène (10 bar) et une inutilisée (sous azote à pression atmosphérique) - installées sur le même rack aérien que le chloroduc, sont également endommagées (déformation, poinçonnage, pliage...) mais aucune fuite n'est constatée.

✓ Les câbles électriques, de téléphone et d'alarme incendie qui longeaient le rack sont sectionnés, coupant notamment tous les moyens de communication entre les 2 salles de contrôle des sites producteur et utilisateur.

Parmi les nombreux constats effectués lors de l'enquête, on relèvera la présence de dépôts solides importants dans la canalisation accidentée.



Source : DRIRE Rhône-Alpes

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 :

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 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>.

Les 475 kg de chlore rejetés représentent 1,8 % du seuil Seveso correspondant (25 t) soit le niveau 3 de l'indice «matières dangereuses relâchées» (paramètre Q1).

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

In fine, l'explosion est due à la présence d'un **mélange d'hydrogène** (carburant) **et de chlore** (comburant), **allumé par une élévation de température prolongée** (source d'ignition). La détonation a été amplifiée par réflexion de l'onde de pression sur la vanne d'extrémité fermée.

- L'origine du chlore est évidente puisque liée à l'exploitation de l'ouvrage.

- La présence d'hydrogène résulte de phénomènes physico-chimiques plus complexes :

Un incident en **avril 2001** (piquage laissé ouvert par temps pluvieux alors que le chloroduc avait été mis en dépression, lors du remplacement de la vanne d'isolement d'un capteur de pression) a permis une entrée d'humidité, à l'origine de la forte hydratation d'une partie du chlorure ferrique contenu dans la couche de passivation de la conduite et liée à son exploitation régulière. Ce chlorure ferrique hydraté sous forme solide est ainsi resté dans l'ouvrage en exploitation entre avril 2001 et mai 2005.



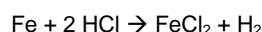
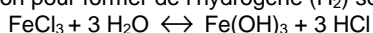
Source : DRIRE Rhône-Alpes

Le **18 mai 2005**, le câble transmetteur de l'unique sonde de température de régulation du système de chauffage du chloroduc est coupé au niveau du site utilisateur (lors du soulèvement des dalles de protection), sans que cela ne soit signalé, ni que l'alarme de mise en défaut ne soit correctement traitée. Des essais montreront que cette coupure entraîne la mise en chauffe du traçage électrique (position de repli en sécurité).

Le **20 mai 2005**, l'arrêt du premier réacteur de chloration du site utilisateur provoque la fermeture de la vanne automatique d'alimentation en chlore. La surpression dans le chloroduc consécutive à cette fermeture provoque l'arrêt du second réacteur par alarme de température haute. Redémarré vers 2 h, ce réacteur s'arrêtera de nouveau à 8h45.

Entre 8h45 et 9h27, la pression de chlore dans la canalisation relevée par trois capteurs baisse de 4,2 à 3,5 bar. Les vannes d'extrémité, automatiques et manuelles, sont fermées, le débit de chlore est interrompu à 9h45. Entre 10h55 et 11h25, le chloroduc est dégazé vers la colonne de traitement prévue à cet effet. L'ouvrage, resté sous atmosphère de chlore à une pression résiduelle de 0,25 bar, est alors supposé en sécurité pour les 10 jours d'arrêt de maintenance de l'usine.

Du 18 au 21 mai 2005, du fait du chauffage par le traceur électrique non régulé, le chlorure ferrique contenu dans la canalisation est porté à une température de l'ordre de 90 °C. L'enquête révélera qu'à partir de 40°C, le dépôt prélevé dans la canalisation et constitué majoritairement de chlorure ferrique hydraté par 6 molécules d'eau ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) se liquéfie. Le produit de cette liquéfaction constitue une solution acide très corrosive (formation d'acide chlorhydrique - HCl) qui réagit avec l'acier de la canalisation pour former de l'hydrogène (H_2) selon les réactions chimiques suivantes :



• L'absence de transfert de matière par la canalisation a limité les échanges thermiques et permis l'accumulation d'un mélange explosif Cl_2 / H_2 (20%) qu'une très faible énergie d'initiation (de l'ordre de la dizaine de microjoules) suffisait à allumer. Le maintien du chauffage maximal (90 °C) pendant 72 heures constitue une source d'ignition probable pour l'accident.

LES SUITES DONNÉES

Après évaluation de la sécurité de l'ouvrage partiellement détruit dont la température était restée particulièrement élevée après l'accident et mise en place des premières mesures d'urgence, comme la pose de bouchons pour obturer les parties sectionnées, de larges investigations sont effectuées dans les 2 sites pour évaluer un panel d'hypothèses quant à l'origine de l'explosion : mélange chlore et CO, mélange chlore et composés organiques ...

Début juillet, deux nettoyages internes de la canalisation par grenailage avec des granulats de granit dans un flux d'azote sec sont imposés à l'exploitant. Avant et après ces nettoyages, des contrôles par endoscopie et radiographie sont effectués pour juger de leur efficacité. Le premier nettoyage permet d'extraire près de 3 000 kg d'un solide composé majoritairement de chlorure ferrique, de nitrate et sulfate de fer. Le deuxième, imposé au vu des résultats de contrôles endoscopiques, permet d'extraire encore 4,4 kg de dépôt résiduel.

En l'absence de connaissance précise du mécanisme de création de ces dépôts (en sus du dépôt historique), des contrôles endoscopiques réguliers sont imposés à 6 mois et 12 mois puis annuellement.

L'exploitant procédant au remplacement des 400 derniers mètres de la canalisation affectés par l'accident, la partie neuve de la conduite fait l'objet de plusieurs contrôles dont notamment une épreuve et un contrôle des soudures ; après assemblage, l'intégralité du chloroduc fait l'objet d'un nettoyage interne et d'un séchage.

Enfin, une analyse de risque par la méthode de la revue de sécurité sur schémas devant permettre de proposer des solutions fiables pour éviter le renouvellement de ce type d'accident conduit en particulier à plusieurs améliorations :

- ✓ remplacement des cordons chauffants par des cordons autorégulés (limitation par conception de la température pouvant être atteinte) munis d'une sécurité de température haute indépendante ;
- ✓ ajout de sondes de température de peau supplémentaires le long du chloroduc ;
- ✓ installation d'un arrêt d'urgence avec décompression du chloroduc (fermeture des vannes aux extrémités et ouverture de la vanne de dégazage vers le système de traitement des gaz chlorés) ;
- ✓ modification de la position de sécurité de la vanne de dégazage ; celle-ci sera ouverte sur perte de fluide ou disposera d'un réseau d'air de secours.

Outre les mesures précitées, l'étude de dangers est actualisée et complétée par une analyse des meilleures technologies disponibles pour transporter le chlore.

A la suite de ces travaux conduits entre juin et août 2005, le redémarrage sous conditions de l'ouvrage est autorisé par arrêté préfectoral du 09/08/2005 sur rapport de la DRIRE en date du 28 juillet 2005 et après avis du CDH de l'Isère réuni exceptionnellement à cette fin le 8 août 2005.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

Suite à cet accident, les recommandations Eurochlor ont été actualisées pour adapter les conditions de mise en sécurité d'un pipe selon la durée d'arrêt du transfert :

- ✓ arrêt de courte durée (quelques heures) : toujours éviter l'introduction d'humidité.
- ✓ arrêt plus long ou intervention : dépressurisation recommandée du collecteur pour limiter la quantité de chlore résiduelle puis balayage avec un gaz inerte. Il est également conseillé d'arrêter le traçage pour éviter tout apport d'énergie.

Pour les pipes "longs", ces recommandations apparaissent dans le GEST 7325.

Avant de considérer les enseignements techniques liés à l'exploitation d'équipement utilisant du chlore, il faut souligner la part du facteur organisationnel et humain dans cet accident, notamment en terme de :

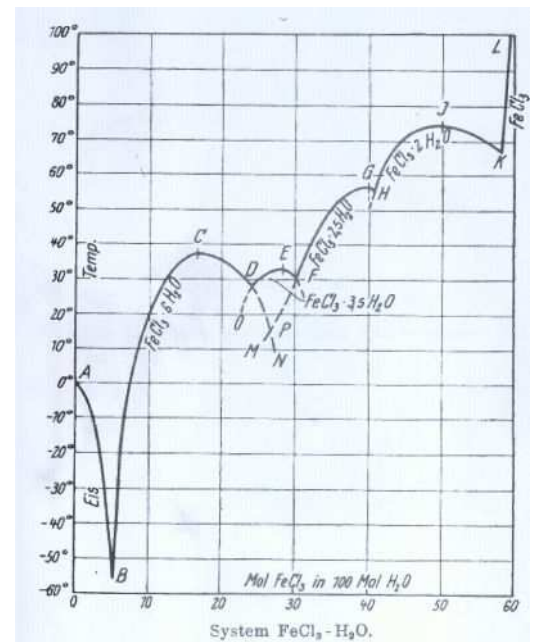
- ✓ réalisation de travaux, dont l'impact peut se manifester des années plus tard,
- ✓ consignation des installations lors d'arrêt pour maintenance,
- ✓ traitement des défauts et alarmes.

Dans le cadre du retour d'expérience pour les canalisations de transport de chlore, cet accident met en évidence 3 points critiques :

- ✓ le suivi de la température y compris en phase d'arrêt,
- ✓ la protection des ouvrages contre l'humidité,
- ✓ le contrôle de l'état de surface des canalisations notamment vis-à-vis de la formation de dépôts.

Plusieurs recommandations techniques sont formulées par les experts à la suite de cet accident :

- ✓ lors de la consignation d'une canalisation de chlore, celle-ci ne doit pas être maintenue sous chlore mais purgée avant son isolation ou laissée sous un faible débit d'azote. Il convient également d'arrêter tout dispositif de traçage pour éviter un apport d'énergie ;
- ✓ éviter l'introduction d'eau dans l'ouvrage ;
- ✓ surveiller l'état de la paroi interne de la canalisation : la présence d'hydrate est une source potentielle permanente d'hydrogène et donc de risque, compte tenu de la très faible énergie d'allumage d'un mélange chlore - hydrogène (de l'ordre de la dizaine de micro-joules à la stœchiométrie). L'absence d'hydrate doit être vérifiée périodiquement car si la formation de chlorure ferrique peut être considérée comme une protection de l'acier (passivation) ceci n'est vrai que si FeCl_3 ne donne pas lieu à la formation d'hydrates dont la fusion, qui peut intervenir dans une large gamme de température à partir de -55°C (cf. diagramme des phases solide et liquide du système FeCl_3 et H_2O ci-contre), produit un liquide corrosif attaquant rapidement l'acier en produisant de l'hydrogène.
- ✓ Il est important de disposer de chlore sec et de maintenir dans l'ouvrage un régime dynamique permettant d'éviter toute accumulation de substances dangereuses.



Source : Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology ; vol 6 ; 2004 (fifth edition)

Compte-tenu de la large utilisation du chlore, le retour d'expérience de cet accident doit être utilisé non seulement pour les canalisations mais aussi pour les équipements et capacités de toute nature (réacteurs, bouteilles...) susceptibles d'être soumis à l'action du chlore et d'une entrée accidentelle d'humidité. Pour ces équipements, l'apparition d'un phénomène dangereux comparable celui présenté ici dépend notamment des éléments suivants :

- quantité de FeCl_3 formé sur les parois du contenant ;
- rapport entre la surface recouverte par FeCl_3 et le volume du contenant ;
- quantité d'humidité introduite dans ce contenant ;
- soin apporté aux éventuelles opérations de nettoyage de FeCl_3 hydraté avec une solution alcaline ;
- la fusion de l'hydrate de chlorure ferrique qui peut intervenir dans une large gamme de température (à partir de -55°C) et qui génère l'attaque acide avec formation d'hydrogène ;
- rapport des concentrations d'hydrogène et de chlore influant sur les conditions et vitesse de combustion ;
- vitesse de renouvellement de la phase gaz du contenant ;
- énergie d'initiation du mélange pouvant être apportée par différents moyens tels qu'un régime d'écoulement turbulent du gaz, un choc sur la paroi...
- coefficient de forme du contenant susceptible d'influer sur la vitesse de combustion...