

# Rejet de matières dangereuses suite à une étude HAZOP incomplète

21 Septembre 2010

Heilbronn  
Allemagne

Rejet dangereux  
Évaluation des risques  
Facteur humain  
Ergonomie

## LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

### Le site :

L'établissement fabrique des additifs chimiques pour l'industrie textile et papetière. Le site se trouve dans une zone industrielle en périphérie de la ville de Heilbronn et son voisinage immédiat est constitué d'autres établissements industriels. Le site, fondé en 1947, a fait l'objet de plusieurs modifications et extensions depuis. Les processus de fabrication se font dans des réacteurs chimiques polyvalents et fonctionnent par batch.

### L'unité impliquée :



Fig. 1: Vue du réacteur après l'accident

L'unité accidentée est constituée d'un réacteur polyvalent fonctionnant par batch, équipé de condenseurs en verre et d'un disque de rupture taré à 0,8 bars. Le réacteur est conduit à la fois par des procédures manuelles et automatiques.

Le réacteur est connecté à un réservoir d'eau d'une capacité de 32 L au moyen d'une tuyauterie contrôlée par deux vannes. La vanne inférieure est opérée manuellement alors que la vanne supérieure reste normalement ouverte et se ferme automatiquement en cas de surpression supérieure à 0,5 bars dans le réacteur. La vanne manuelle doit normalement être en position fermée avant le début de la réaction d'hydrolyse menée le jour de l'accident.

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

### L'accident :

Une erreur lors de l'addition d'eau dans le réacteur (ajout de 30 L en une fois au lieu de 3 L) a conduit à une réaction exothermique incontrôlée. Le contenu réactionnel s'est mis à mousser et a cassé la vitrerie du condenseur, ce qui a conduit au rejet de vapeurs d'acide chlorhydrique (équivalent à 60 kg d'HCl) dans l'atmosphère de l'atelier.

Contrairement à ce que prévoyait la procédure, la vanne manuelle était restée ouverte en début de batch, ce qui a provoqué l'arrivée brutale des 30 L d'eau du réservoir dans le réacteur quand la vanne automatique a été ouverte. Malgré le déclenchement de l'automatisme en cas de surpression (>0,5 bars), il était trop tard pour empêcher l'arrivée d'eau excédentaire dans le réacteur.

Le dégagement de vapeurs d'HCl dans le bâtiment abritant le réacteur a déclenché les alarmes incendies et l'appel des services de secours extérieurs. Un employé a déclenché la ventilation forcée du bâtiment, ce qui a rejeté les vapeurs d'HCl à l'extérieur du site et a touché son voisinage.

**Les conséquences :**

Sept personnes extérieures à l'entreprise ont été incommodées par le nuage rejeté et ont dû recevoir des soins médicaux, deux d'entre elles sont restées en observation à l'hôpital durant la nuit. Les dommages sont limités aux dégâts subis par la vitrerie du condenseur et à l'aspersion des équipements de l'unité par le contenu réactionnel. Ils sont évalués à 30 k€ par l'exploitant.

**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 :

Rejet de matières dangereuses		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input 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"/>

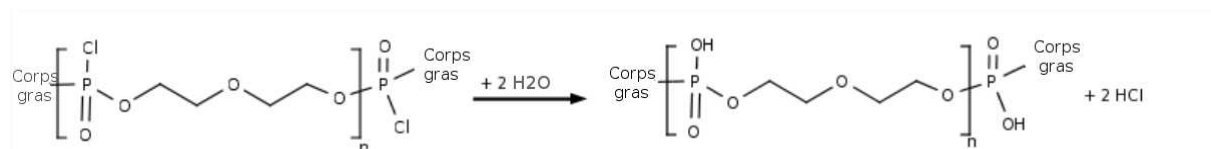
Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>.

- L'indice « matières dangereuses relâchées » n'est pas coté car l'acide chlorhydrique n'est pas une substance Seveso.
- L'indice « conséquences humaines et sociales » est coté à 3 en raison des blessures subies par 7 personnes extérieures à l'établissement.
- L'indice « conséquences environnementales » n'est pas coté en raison de l'absence d'impacts sur l'environnement.
- L'indice « conséquences économiques » n'est pas coté en raison de l'absence de dommages supérieurs à 100 k€.

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

La réaction à l'origine de l'accident était une hydrolyse faisant partie d'un procédé de fabrication en trois étapes réactionnelles distinctes au sein du même réacteur.

La première étape de ce procédé consistait à faire réagir un chlorure de phosphoester organique avec un alcool gras. A l'étape suivante, de l'eau était ajoutée, libérant du HCl gazeux en proportion au volume d'eau ajouté. C'est cette étape qui a provoqué l'accident. Enfin, la dernière réaction consistait à faire réagir le groupe hydroxyle obtenu avec de la soude (NaOH) pour libérer de l'eau.



**Fig. 2: Etape d'hydrolyse qui a libéré de l'HCl , réaction à l'origine de l'accident**

Le service hygiène et sécurité de l'entreprise avait étudié ces réactions au moyen d'une analyse de risques de type HAZOP afin d'identifier les risques de dérives réactionnelles et les conséquences accidentelles potentielles de ces dérives.

L'étude HAZOP (HAZard and OPerability) avait bien identifié les risques de perte de contrôle de la réaction d'hydrolyse liés à l'ajout d'un excès d'eau, mais se contentait de préconiser une amélioration des procédures opératoires standards. Toutefois, les procédures opératoires standards en vigueur le jour de l'accident ne suffisent pas pour maîtriser un risque de perte de contrôle réactionnel. En mode de conduite manuelle, seule une conception intrinsèquement sûre, permettant l'ajout en une fois de 3 L d'eau au maximum, aurait pu empêcher l'accident de se produire.

D'autres méthodes de prévention des emballements réactionnels, basées sur des dispositifs techniques de contrôle des paramètres de la réaction, n'auraient réagi que trop tardivement après l'ajout excessif d'eau et la montée en pression brutale dans le réacteur. Les dispositifs techniques de contrôle de la pression lors de phénomène de moussage dans un réacteur nécessitent une connaissance très fine du procédé de la part de leurs concepteurs. L'approche la plus sûre et la plus efficace reste encore d'éliminer à la base toute possibilité d'emballement réactionnel.

L'inspection menée sur l'unité accidentée a montré que sa conception n'était pas adaptée aux exigences ergonomiques d'une conduite sûre du réacteur. Le réservoir de 30 L d'eau est relié par une tuyauterie au réacteur. Le débit dans la tuyauterie est contrôlé par deux vannes dont l'une est à déclenchement manuelle et qui doit être en position fermée au lancement de la réaction. Le déclenchement de la deuxième vanne est contrôlé par un automate du procédé. Elle s'ouvre automatiquement lors de l'étape d'injection d'eau dans le réacteur et se ferme automatiquement en cas de surpression accidentelle détectée dans le réacteur. La vanne manuelle ne possède pas de marques de position et sa position est difficilement visible par l'opérateur.

Le lancement de la séquence automatique d'ajout d'eau a provoqué l'ouverture normale de la vanne automatique, mais la position ouverte de la vanne manuelle a déclenché l'injection en une seule fois des 30 L du réservoir d'eau dans le réacteur au lieu des 3 L prévus. L'automate de l'unité ne pouvait plus rien faire pour empêcher l'emballement de la réaction car sa fonction de sécurité était basée sur le contrôle de la quantité d'eau injectée. La surpression provoquée par le phénomène de moussage (0,8 bars) a été suffisante pour casser la vitrerie du condenseur, mais insuffisant pour déclencher le disque de rupture qui est resté intact.

La conception de l'automate de contrôle était intrinsèquement mauvaise, car il ne pouvait se déclencher qu'une fois dépassé le seuil de surpression critique dans le réacteur (seuil d'alarme à 0,5 bars). Dans cette situation, toute l'eau du réservoir est déjà dans le réacteur et la fermeture automatique de la deuxième vanne n'a plus aucun effet.

## LES SUITES DONNÉES

---

L'unité a depuis été modifiée pour limiter le volume maximal d'eau qui peut être ajouté en une fois et pour améliorer l'automate de contrôle. Les études de sécurité de type HAZOP ont été reprises pour passer en revue toutes les réactions exothermiques qui peuvent se produire dans ce réacteur. Une attention particulière a été donnée aux conséquences des erreurs de conduites et à la recherche d'un équilibre entre les mesures de contrôles des risques et la gravité des conséquences en découlant.

## LES ENSEIGNEMENTS TIRES

---

Deux grands enseignements peuvent être tirés de cet accident :

1. L'identification des risques lors d'une étude de sécurité de type HAZOP doit être couplée avec une approche équilibrée et adaptée des moyens de contrôle et de mitigation. Les possibilités de dérives réactionnelles pouvant mener à une perte de contrôle du procédé justifient de mettre en place des équipements ayant une conception sûre, ou des automatismes de contrôle extrêmement fiables et très rapides.
2. La conception du réacteur et de ses équipements périphériques doit prendre en compte les aspects ergonomiques et apporter une aide aux opérateurs. Cela signifie, entre autre, que la position ouverte ou fermée des différentes vannes doit être clairement visible. Les mécanismes et automates de contrôle doivent être utilisés autant que possible pour empêcher la survenue d'erreurs de conduite pouvant mener à la perte de contrôle du procédé.