



Mélanges de produits incompatibles






DR

⑰ Génération accidentelle de chlore

ARIA 35830 - 05/10/2007 – ALLEMAGNE – FRANKFORT SUR LE MAIN

46.75 - Commerce de gros de produits chimiques

	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Dans une entreprise de commerce de gros de produits chimiques, un nuage de chlore est généré accidentellement vers 10h30 lors du dépotage d'acide chlorhydrique (HCl) dans un réservoir contenant de l'hypochlorite de sodium (NaClO ou eau de Javel).

Les installations sont en travaux notamment pour une remise en état des stations de remplissage et de livraison. Le poste de chargement / déchargement des citernes dispose d'un point de raccordement unique pour tous les produits chimiques autres que le FeCl₃. Une pompe permet de transférer les fluides par une canalisation jusqu'à une batterie de connexions / station de

remplissage des fûts où un opérateur raccorde la canalisation à la bonne cuve au moyen d'un flexible. C'est à ce niveau que l'opérateur de l'entreprise se trompe de cuve. Constatant son erreur, l'opérateur suspend le transfert, limitant ainsi à 200 kg la quantité de chlore relâchée. L'employé grièvement intoxiqué décèdera 1 mois plus tard.

La police arrête la circulation dans la zone industrielle. La population est confinée pendant 2 h dans un périmètre de 200 mètres ; 54 personnes sont prises en charge par quelques 120 pompiers.

A la suite de cet accident, l'unité est modifiée :

- Installation d'un tuyau de remplissage distinct pour l'hypochlorite de sodium au niveau de la station de livraison des camions-citernes. L'adaptateur a été équipé d'un pas de vis à gauche (détrompeur ?).
- Verrouillage de tous les adaptateurs de l'unité de stockage. La clef correspondant au bon adaptateur est donnée après analyse par le personnel de laboratoire.
- Etiquetage clair de tous les raccordements.
- Contrôle de la canalisation d'hypochlorite par une électrode pH.

Mélanges de produits incompatibles

Cet accident tragique dans un établissement allemand non soumis à la directive SEVESO, illustre un risque fréquent associé aux transferts de produits chimiques entre réservoirs fixes ou mobiles, comme au remplissage et à la vidange des réacteurs et autres capacités utilisés dans l'industrie. Ce risque est relatif aux mélanges accidentels de produits incompatibles (ARIA [10086](#), [10851](#), [15375](#), [14377](#), [17921](#), [17941](#)...).

Ce risque est d'autant plus pernicieux que le mélange implique généralement des substances « classiques » et très largement utilisées, telles que la soude, l'eau de Javel, les acides (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, nitrique...) et dont les opérateurs « oublient » ou « sous-estiment » le potentiel de danger. Le risque de mélanges incompatibles conduisant à des réactions chimiques (acide/base, chlorure ferrique/javel...) ou physiques (dilution exothermique : acide concentré/eau, acide/acide...) par inattention ou méconnaissance des caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés est alors accru.

Ces mélanges intempestifs peuvent générer brutalement une quantité importante de réactants gazeux toxiques ou inflammables, conduire à des projections corrosives, voire déformer ou détruire la capacité à la suite d'une élévation notable de la température du liquide ou par corrosion accélérée...











De nombreux accidents répertoriés dans la base ARIA soulignent l'importance de quelques facteurs dont le rôle est prépondérant en matière de prévention de tels accidents :











- Une bonne analyse des risques liés à ces opérations pour identifier le maximum d'événements initiateurs et pour limiter leur apparition ([11664](#), [27555](#), [29036](#)...),
- Une ergonomie suffisante des installations avec stockage des produits incompatibles dans des réservoirs distincts, cuvettes de rétention comprises (ARIA [6004](#), [15976](#)), suffisamment éloignés et dépourvus autant que possible de canalisations communes (alimentation, retour phase gaz...),
- Un étiquetage clair, un code couleur de repérage des bras de transferts et stockages associés, des détrompeurs pour les dispositifs (clarinette...) et embouts de chargement... Des installations non ainsi équipées augmentent le risque d'erreur (ARIA [10851](#), [22217](#), [27555](#), [29036](#)...).
- Une formation spécifique des personnels, employés de l'entreprise ou sous-traitants, effectuant les opérations (ARIA [167](#), [220](#), [21984](#), [27555](#), [32131](#), [32582](#)...). Des rappels réguliers portant sur des points de consignes, ainsi que sur les incompatibilités éventuelles entre produits ou entre produits et matériaux permettent ainsi de maintenir la sensibilisation aux risques liés à ces opérations considérées comme « simples », mais qui demandent toujours une certaine attention. En effet, les dispositifs de prévention étant en nombre relativement limité, les mesures de limitation des risques reposent essentiellement sur les capacités organisationnelles de l'entreprise.
- La présence, en plus du livreur, et pendant toute la durée des transferts, d'au moins une personne formée de l'entreprise « réceptrice », garante des installations, de la bonne transmission des informations et du bon déroulement du transfert est également vivement souhaitable ; nombre d'accidents se produisent en effet lorsqu'un livreur, non ou partiellement accompagné, se trompe de réservoir ou effectue un raccordement incorrect (ARIA [220](#), [22217](#), [27511](#), [27555](#), [29036](#), [30614](#), [32582](#)...).











De plus, si la cinétique des réactions entre produits incompatibles est généralement très rapide, certaines d'entre elles peuvent être suffisamment lentes, au départ tout au moins, pour ne pas être remarquées ou signalées au moment des faits, provoquant ainsi des accidents différés dans le temps (ARIA [4460](#), [34431](#)...). Il convient donc de signaler toute erreur ou mélange accidentel, même si ce dernier semble sans conséquence immédiate, pour analyser le risque potentiel de la situation et prendre si nécessaire les mesures adéquates en temps opportun.











Enfin, pour ce type d'accident relativement fréquent et dont la prévention repose souvent essentiellement sur des mesures organisationnelles, une approche globale est plus que nécessaire ; les couches de protections que représentent la limitation et/ou l'atténuation des effets par des dispositifs techniques (soupapes, évènements, protections individuelles...) ou des interventions humaines (mesures d'intervention d'urgence telles que arrêt des transferts, alerte, neutralisation du mélange le cas échéant...) ainsi que la limitation des conséquences par la protection des personnes (confinement, évacuation...) se doivent d'être prévues et testées régulièrement.











Les accidents dont le n°ARIA n'est pas souligné sont consultables sur
www.aria.developpement-durable.gouv.fr











          **ARIA 167 - 17/07/1989 - 58 - NEVERS**
 29.32 - *Fabrication d'autres équipements automobiles*
 Lors d'un dépotage d'acide sulfurique à l'air comprimé, un chauffeur-livreur raccorde un flexible à une canalisation reliée à un bac d'hypochlorite de sodium. Peu après (15 l d'acide transférés), un employé du site encadrant le chauffeur, expérimenté mais livrant l'usine pour la 1ère fois, entend une explosion et ferme aussitôt la vanne d'air comprimé. L'évent du réservoir est arraché. Du chlore émis dans l'atelier intoxique le chauffeur et 28 employés (l'un est plus gravement atteint) qui sont hospitalisés. L'accident est dû à la présence de 4 canalisations peu différenciées, au mode de dépotage (pression d'air --> inertie, etc.) et à une formation aux risques insuffisante (?) du livreur. La distribution des produits sur le site est revue.











          **ARIA 220 - 12/07/1991 - JAPON - FUJI-SHI**
 17.1 - *Fabrication de pâte à papier, de papier et de carton*
 Une citerne routière de chlorure d'aluminium (2 t) est dépotée dans un réservoir d'hypochlorite de sodium (11 t). Le chauffeur se présente hors des heures de travail et est induit en erreur par les gardiens. Le mélange entraîne une émission de chlore. Le rejet intoxique 46 employés, 6 habitants et 58 employés d'entreprises voisines qui sont conduits dans 11 hôpitaux ; 230 familles sont évacuées pendant 7 h. Le nuage de chlore affecte une surface de 4 km².

          **ARIA 4460 - 27/04/1993 - 84 - SORGUES**
 20.51 - *Fabrication de produits explosifs*
 Le 19/03, un bac émaillé d'H₂SO₄ à 85 % se perce conduisant à l'arrêt d'un atelier pour 5 j. Compte-tenu d'une autonomie du stockage d'acides résiduels de 4 j pour la fabrication, 3 wagons loués en février et non encore renvoyés après une fuite sur un bac d'acides résiduels sont réutilisés et 3 wagons supplémentaires sont loués. Rempli à 50 % d'acide résiduel de fabrication du dinozèbe le 26/02, le wagon 2 est complété le 23/03 avec de l'acide résiduel issu de la fabrication de DNCTBB (dinitro 2-6 tertio-butyl 4 chlorobenzène), intermédiaire phytosanitaire. Le 27/04, des vapeurs nitreuses se dégagent par le trou d'homme du wagon 2. Le POI est déclenché. Le wagon calorifugé est refroidi avec des lances d'arrosage. Un rideau d'eau est utilisé pour tenter disperser le nuage de vapeurs nitreuses qui s'étend sur 30 m de haut et 180 m de long. Le wagon explose cependant, son calorifugeage et ses événements fermés ayant aggravés la situation. Un aérosol acide est projeté à plus de 135 m, des débris métalliques de 3 kg atteignent 195 m et 15 m³ de matières se déversent sur le sol. Deux ouvriers incommodés en limite du site sont soignés sur place. Malgré les projections, 3 sauveteurs situés à 25 m sont indemnes. Les pollutions du sol et de l'OUVEZE sont limitées, les épandages étant neutralisés avec du carbonate de chaux.
 Après enquête, il est montré qu'à température ambiante et dans des conditions adiabatiques, une réaction de décomposition du dinozèbe démarre après 15 jours de mise en contact avec les acides résiduels de fabrication de DNCTBB avec formation de vapeurs nitreuses. Une réaction de décomposition lente s'est produite durant le mois de stockage entre le contenu du wagon et des traces de dinozèbe avec montée en pression du wagon étanche et calorifugé. L'accident est dû à un nettoyage insuffisant du wagon entre 2 utilisations, le contact de matières incompatibles ayant déclenché la réaction intempestive. Des mesures prises pour les autres wagons contenant les mêmes acides : ouverture des trous d'homme, épingles de refroidissement des wagons... Le recours à des stockages mobiles temporaires sans cuvette de rétention n'était pas autorisé et les activités de stockage et de retraitement des acides usagés n'avaient pas fait l'objet d'étude des dangers. Les dégâts matériels s'élèvent à 0,36 MF.

          **ARIA 6004 - 03/11/1994 - 91 - LIMOURS**
 26.11 - *Fabrication de composants électroniques*
 Dans une entreprise produisant des circuits imprimés, une cuve d'acide chlorhydrique déborde dans un bac de rétention. L'acide se mélange avec une centaine de l d'hypochlorite ou de chlorite de sodium déjà présent dans le bac. Un nuage de chlore se forme et se répand dans tout le bâtiment. Cinq employés intoxiqués par le gaz sont hospitalisés ; l'un d'entre eux restera en observation plus de 48 h. Les pompiers neutralisent les produits et ventilent les locaux. L'accident aurait pour origine le dysfonctionnement d'une électrovanne. Aucune conséquence n'en aurait résulté si les cuves des 2 substances chimiques incompatibles entre elles n'avaient pas eu un bac de rétention commun.


          **ARIA 10086 - 08/07/1997 - 81 - CASTRES**
 46.75 - *Commerce de gros de produits chimiques*
 Dans un dépôt de produits chimiques, de l'hypochlorite de sodium et de l'acide formique sont mélangés accidentellement lors d'un transfert de produit d'une citerne routière dans un réservoir fixe. Du chlore s'échappe par l'évent du réservoir durant le temps nécessaire aux opérateurs pour fermer les vannes. 10 personnes intoxiquées (chauffeur du camion, personnel du dépôt et sous-traitants) sont hospitalisées. Une entreprise extérieure détermine les conditions d'enlèvement du camion et de traitement de la cuve polluée.

          **ARIA 10851 - 26/02/1997 - 78 - LES MUREAUX**
 30.30 - *Construction aéronautique et spatiale*
 Un chauffeur raccorde un des 3 conteneurs qu'il transporte à une cuve située dans un local et contenant 400 l de solution de bisulfite de soude à 35 %. Un technicien note un bouillonnement dans la cuve et prévient le livreur qui stoppe rapidement le dépotage. Un conteneur d'acide sulfurique à 98 %, correctement étiqueté mais recouvert par une bâche, a été raccordé par erreur au lieu de celui de bisulfite. L'acide (5 à 10 l) réagit avec le bisulfite. Un nuage de SO₂/SO₃ pénètre dans un bâtiment voisin, 8 personnes situées entre 15 et 30 m de l'unité sont incommodées et hospitalisées (3 plus de 24 h), 150 employés sont évacués 4 h. La cuve est contrôlée. L'isolation et la ventilation du local, ainsi que les consignes de sécurité sont renforcées.

          **ARIA 14377 - 05/06/1985 - 69 - CHASSIEU**
 20.1 - *Fabrication de produits chimiques de base, de produits azotés et d'engrais, de matières plastiques de base et de caoutchouc synthétique*
 Dans un établissement de vente en gros de produits chimiques, un nuage de chlore est émis à l'atmosphère à la suite d'un dépotage par erreur d'une citerne d'acide chlorhydrique dans un réservoir contenant de l'hypochlorite de sodium ; 8 employés sont intoxiqués. Les installations sont déplacées et l'organisation du stockage est revue en conséquence.

 **ARIA 15976 - 20/07/1999 - 45 - SAINT-CYR-EN-VAL**

17.22 - Fabrication d'articles en papier à usage sanitaire ou domestique

 Dans une usine de fabrication de papier toilette, un mélange d'acide sulfurique et d'eau de Javel conduit à une réaction exothermique avec dégagement de chlore et de chlorure d'hydrogène. Un produit absorbant permet de retenir 150 l de produit écoulés hors de la rétention. Une vingtaine d'employés sont évacués. Une société extérieure pompe le produit restant dans les 2 cuves. La défaillance d'une vanne en pied de bac de la cuve d'acide sulfurique a conduit à son déversement dans la cuvette de rétention commune avec celle d'une cuve d'eau de Javel (muret interne de séparation de hauteur insuffisante). L'acide a détérioré les organes de transfert de cette cuve permettant le mélange des produits. Il n'y a pas d'autre impact sur l'environnement.

ARIA 21984 - 21/02/2002 - 59 - TOURCOING

13.10 - Préparation de fibres textiles et filature

Lors d'une livraison de 4 t de chlorite de soude dans une entreprise textile (peignage de laine et fabrication de lanoline) vers 8h30, un chauffeur lit le plan de chargement de son camion à l'envers et dépose le mauvais réservoir. Environ 50 l d'acide sulfurique sont alors déversés dans un réservoir contenant encore 700 l de chlorite de soude. Très rapidement des vapeurs de bioxyde de chlore et un brouillard sulfurique se dégagent. Les locaux dans le périmètre immédiat sont tout de suite évacués. Les gaz restent confinés dans un premier temps dans le bâtiment abritant la citerne, l'extraction mécanique étant insuffisante. A l'arrivée des pompiers et de la police, un périmètre de sécurité élargi à 200 m autour de la zone est établi, l'ensemble du personnel est évacué et les riverains sont informés (confinement conseillé). Les pompiers débranchent et vident le tuyau de dépotage, puis cassent une partie vitrée de la toiture pour évacuer les gaz. Ils versent ensuite tous les ¼ d'heure, 5 l de soude afin de ramener le pH qui avait baissé jusqu'à 6,26 à 12-13. Vers 15h30, le pH est de 13,3, les pompiers quittent les lieux. Aucun blessé n'est à déplorer, les conditions météorologiques étaient favorables à une bonne dispersion atmosphérique. A la suite de cet incident, il est demandé à l'exploitant un rapport ainsi qu'une étude d'impact et les conséquences de cet incident sur l'environnement.


ARIA 27555 - 07/07/2004 - 59 - MARCQ-EN-BAROEUL


11.05 - Fabrication de bière

Dans une brasserie, un transporteur venant livrer 2 t d'acide chlorhydrique (HCl) se branche sur la bouche de dépotage d'acide sulfurique (H₂SO₄), contiguë à celle d'HCl, sans la présence d'un employé de l'usine. Dès la mise en route de la pompe, un nuage se forme et s'échappe via la mise à l'atmosphère du réservoir. Après vérification, le dépotage est arrêté, mais 500 l d'HCl ont déjà été déversés dans 1 500 l d'H₂SO₄. Le personnel est évacué des bâtiments atteints par le nuage. La zone est balisée et interdite d'accès. La cuve est refroidie à l'eau jusqu'à l'arrivée d'une équipe du transporteur. Celui-ci transvase le contenu dans une citerne pré-remplie de 10 m³ d'eau, ce qui ralentit, puis arrête la réaction exothermique. Une CMIC mesure de concentrations de chlore de 0,5 ppm. Une première analyse des causes montre l'absence de procédure de dépotage formalisée obligeant un intervenant de l'usine à être présent lors de tout dépotage. De plus, Le livreur qui habituellement livrait du H₂SO₄, effectuait ce jour-là un remplacement pour la livraison d'HCl. Les bouches d'empotage des 2 acides, très proches l'une de l'autre, sont protégées par la même armoire cadenassée.


 **ARIA 29036 - 26/01/2005 - 74 - THYEZ**

25.61 - Traitement et revêtement des métaux

 Dans la station de détoxification des effluents d'une usine de traitement de surface, une émission de chlore se produit lors du déversement accidentel de 800 l d'hypochlorite de sodium (NaClO) dans une cuve contenant 600 l de bisulfite de sodium (NaHSO₃). Ces produits sont utilisés pour le traitement de certains effluents de l'établissement. L'accident survient au cours de la livraison de 1 000 l de lessive de soude, 1 000 l d'eau de javel et d'un conteneur de 24 bonbonnes d'acide chlorhydrique par une entreprise de négoce de produits chimiques. Le chauffeur du camion connecte par erreur la citerne de NaClO de son véhicule à la bouche de dépotage du NaHSO₃, pourtant clairement identifiée par étiquetage, durant l'absence momentanée de l'employé de l'usine parti chercher un chariot élévateur pour décharger l'HCl. Le chlore se répand dans l'atelier de traitement des effluents et à l'extérieur du local mais également dans le bâtiment de production relié à la station d'épuration par des fourreaux non-étanches. Les secours mettent en place un périmètre de sécurité et le personnel de l'entreprise est confiné dans l'entrée de l'atelier de production. Une crèche et 5 entreprises riveraines sont évacuées ; les 98 personnes sont accueillies dans le gymnase communal. Les habitants des immeubles voisins sont confinés dans leurs logements. Quatre employés de l'usine de traitement de surface, incommodés par les émanations de chlore sont hospitalisés pour des examens ; ils reprendront leurs activités dans la journée. Les secours pompent le produit de la cuve et le périmètre de sécurité est levé. A la suite de l'accident, l'exploitant prévoit la mise en place sur les carters des bouches de dépotage de double cadenas imposant la présence simultanée du livreur et de l'agent habilité de l'usine, d'étancher les fourreaux reliant l'atelier de production et l'atelier de traitement des effluents, d'organiser une formation interne de secouriste et la pratique régulière d'exercices d'évacuation. Sur proposition de l'inspection des installations classées, le préfet prescrit par arrêté du 15 février la mise en place sous 1 mois de procédures fixant les conditions de réception et de dépotage des produits chimiques et la réalisation sous 3 mois d'une étude de dangers sur les risques liés à la livraison, au stockage et à la distribution des produits chimiques dans l'usine.

 **ARIA 34431 - 07/04/2008 - 49 - LE MESNIL-EN-VALLEE**

10.13 - Préparation de produits à base de viande

 Dans une charcuterie industrielle, un livreur décharge de la soude dans la cuve normalement affectée au chlorure ferrique, ces 2 produits étant utilisés pour le traitement des effluents. Il ne se rend pas compte de son erreur et quitte l'établissement. Quelques jours plus tard, l'exploitant découvre cette inversion du fait de dysfonctionnements de la station d'épuration physico-chimique.

Une société spécialisée transvase la soude dans une citerne mobile en acier inoxydable qu'elle a amenée sur place. Lors de cette opération, vers 11h30, une réaction exothermique se produit dans cette citerne générant un léger dégagement gazeux. L'exploitant n'avait pas prévenu la société spécialisée que la soude était polluée par du chlorure ferrique, produit qui réagit vivement avec l'inox et provoque la formation d'hydrogène. Les pompiers évacuent les 200 employés du site et établissent un périmètre de sécurité de 100 m. Ils transvasent le produit dont la température atteint 55 °C dans 3 conteneurs en plastique de 1 m³. Ils rincent la citerne en inox et continuent de refroidir et de surveiller les conteneurs dans lesquels la réaction se poursuit, en moindre mesure, du fait de la présence de traces d'inox. Vers 19h, lorsque la température est revenue à la normale, les conteneurs sont pris en charge par une société spécialisée. Les employés reprennent leurs postes durant l'après-midi. L'inspection des installations classées est informée de cet incident. L'exploitant prévoit de sécuriser et de mieux identifier les raccords de dépotage des cuves et la livraison des produits se fera en présence d'un employé habilité de l'usine.