

## Fuite de chlorure de vinyle et de PVC dans une usine chimique

Le 1<sup>er</sup> novembre 1985

Saint-Fons (69)

France

Chimie  
Polymérisation  
Monomère  
Autoclave  
Batch  
Vanne  
Erreur humaine / formation  
Organisation / procédure  
Ergonomie

### LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

#### Le site :

L'usine s'étend sur près de 51 ha. Implantée depuis 1853 pour fabriquer de l'acide sulfurique, l'usine a ensuite développé la filière chlore. La synthèse du polychlorure de vinyle (PVC) a commencé en 1941. Le PVC est fabriqué selon le procédé « masse » à partir du chlorure de vinyle monomère (CVM) en phase liquide, approvisionné par train. Les initiateurs de polymérisation (peroxydes organiques) fabriqués sur place sont stockés dans un bâtiment réfrigéré spécifique.

A la date de l'incident, l'usine est autorisée à fabriquer du PVC par plusieurs arrêtés préfectoraux repris par celui du 18 mars 1983 qui a codifié et modernisé les dispositions générales applicables à l'établissement et celles plus spécifiques concernant notamment la fabrication du PVC.

A la suite d'une explosion dans l'atelier de tamisage de la poudre de PVC, le 5 novembre 1984, un arrêté de prescriptions complémentaires porté à connaissance de l'exploitant en février 1985 et sur le point d'être signé par le Préfet, a pour objet d'imposer la réalisation en 1985 / 1986 d'une étude des dangers sur l'ensemble des installations de production de PVC.

Pour réaliser cette étude et notamment dans le but d'établir des procédures et des consignes plus élaborées dans leur forme et sur le fond, l'exploitant a fait appel à une société spécialisée qui a testé dans une autre usine, puis breveté une nouvelle méthode d'élaboration de ce type de documents.



Source : BARPI

## La fabrication des PVC

L'usine exploite 2 ateliers de polymérisation. Le premier, dénommé POLY III, composé d'une chaîne de fabrication comprenant 4 réacteurs horizontaux, est réservé aux fabrications de PVC de qualité courante. L'atelier POLY IV, de conception plus récente, composé de 2 chaînes de fabrication comprenant chacune 3 réacteurs verticaux, est réservé aux formulations plus délicates.

Lors d'un cycle de fabrication, les réacteurs sont chargés avec quelques centaines de litres d'un mélange de MVC et de polymère obtenu dans un prépolymériseur de plus petit volume commun aux différents réacteurs de la chaîne et d'un complément en MVC liquéfié. Après 8 heures d'exploitation, le MVC s'est polymérisé pour former du PVC.

Ce procédé, développé depuis 1941 par la société est appelé « procédé masse » car il permet d'obtenir directement le polymère au sein même du monomère liquéfié, contrairement au procédé habituel dans lequel le monomère est mis en suspension dans l'eau.

Le CVM est un gaz incolore dans les conditions normales de température et de pression. Stocké sous forme liquéfiée dans des réservoirs sous pression, ce composé organique a les principales caractéristiques suivantes :

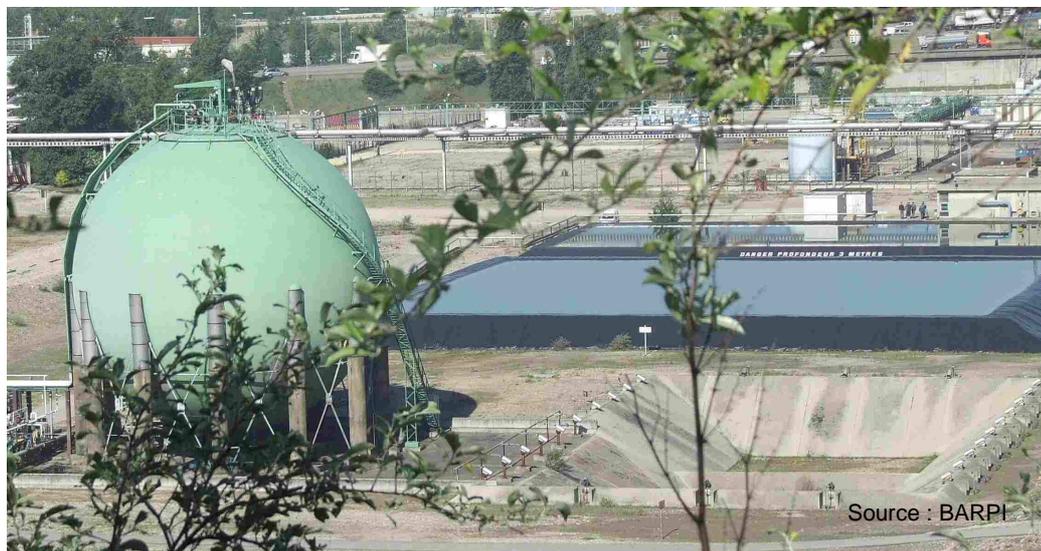
- T ébullition = 13,9 °C
- Densité du liquide = 0,9121
- Densité de la vapeur = 2,15
- Pression de vapeur à 25 °C = 2 660 mm de mercure
- Chaleur de polymérisation = 23 kcal/mol (400 cal/g)

Inflammable, il peut former en présence d'air des mélanges explosifs pour des concentrations en volume comprises entre 4 et 22 %. Par ailleurs, compte tenu de ses propriétés narcotiques à haute dose, une limite admissible dans l'atmosphère des locaux de travail avait été fixée à 500 ppm. Cependant, des cas de troubles osseux sont découverts en 1963 dans une catégorie particulière d'ouvriers, les « dérouteurs d'autoclaves », qui enlèvent manuellement les résidus crouteux dans les réacteurs. Diverses études réalisées ensuite à partir de 1971 mettent en évidence le caractère cancérigène du MVC qui est confirmé dès 1974 à la suite d'une importante enquête épidémiologique réalisée au sein des usines.

L'institut National de Recherche et de Sécurité propose alors dès 1975 les valeurs maximales suivantes dans les locaux de travail :

- 5 ppm : valeur moyenne intégrée par rapport au temps (8 h/jour – 5 jours/semaine)
- 15 ppm : valeur plafond pour 15 mn d'exposition

Les producteurs de polymères ont entrepris une action pour atteindre ces concentrations. Ainsi, l'assainissement des ateliers de l'usine a fait passer la concentration en monomère de 150 ppm en 1973 à 20 ppm en 1975 pour atteindre moins de 5 ppm au moment des faits.



### L'unité impliquée :

L'incident se déroule au niveau de l'atelier de polymérisation POLY III dont la chaîne de fabrication comprend 4 autoclaves de polymérisation horizontaux de 45 m<sup>3</sup> et un autoclave de prépolymérisation de 27 m<sup>3</sup> alimentant successivement les 4 « polymériseurs », autoclaves numérotés 42, 44, 46 et 48. La fabrication du PVC est discontinuée, les autoclaves étant chacun dans une phase différente de production à l'instant t (remplissage, polymérisation, vidange, lavage...). En fin de polymérisation, après dégazage du CVM en excès, la poudre de PVC est vidée dans un transport pneumatique et transférée sur une installation de tamisage.

Avant l'incident, l'ensemble de la chaîne 4 de l'atelier POLY III a la configuration suivante :

Autoclave 42 : en fin de polymérisation

Autoclave 44 : polymérisation en cours depuis 1h30

Autoclave 46 : en préparation pour la vidange

Autoclave 48 : en fin de dégazage

Prépolymériseur : en attente

Le conducteur de la salle de contrôle demandait donc la vidange de l'autoclave 46.



Les autoclaves en acier plaqué inox ont une pression de service de 16 bar. Ils sont équipés d'un agitateur type « cage d'écureuil » dont l'enveloppe extérieure semi-raclante a un profil hélicoïdal. Une double enveloppe permet le refroidissement à l'eau de l'appareil. Deux condenseurs à reflux évacuent les calories apportées par la polymérisation et un filtre permet de retenir la poudre entraînée lors des dégazages.

Ces autoclaves disposent par ailleurs :

- d'un circuit de remplissage de CVM liquide,
- d'une arrivée d'initiateurs de polymérisation par un sas,
- de diverses possibilités de dégazage qui passent en général par le filtre, permettant soit un dégazage direct, soit à l'aide d'un compresseur, soit un dégazage initial du polymériseur à une pression de 0,13 bar, soit un dégazage final de la poudre avec stripping à la vapeur d'eau, à l'eau ou à l'azote, à la même pression que le dégazage initial,
- d'un circuit de vidange de la poudre de PVC dans un transport pneumatique par l'intermédiaire d'une vanne « fond de cuve » doublée d'un joint ONIS,
- d'un tampon de visite, type trou d'homme, pour pénétrer dans l'appareil.

Trois dispositifs de sécurité successifs sont prévus pour pallier l'emballement de la réaction :

- le refroidissement de l'autoclave
- l'injection d'inhibiteur
- l'ouverture des disques de rupture.

La pression, élément important pour la sécurité, est mesurée en 2 points : la première mesure permet de réguler la fabrication, la deuxième mesure est associée aux dispositifs de sécurité. Une alarme prévient l'opérateur qui peut refroidir les autoclaves et ensuite introduire les inhibiteurs si la pression continue à augmenter.

Si la surpression n'est pas maîtrisée, des disques de rupture placés sur l'autoclave lui-même et sur la partie supérieure du condenseur protègent enfin l'installation. D'autres disques de rupture protègent également le filtre.

Les principales opérations à réaliser sont les suivantes :

*Introduction de matières dans l'autoclave :*

Toutes les vannes susceptibles de laisser passer des matières dangereuses sont de type 3 voies, possédant une mise à l'air libre.

*Polymérisation du CVM dans le réacteur sous pression :*

Le réacteur est sous surveillance avec contrôle continu de la température et de la pression.

*Vidange de l'autoclave :*

Un jeu de vannes à actionner successivement et dans un ordre précis imposé par des verrouillages/déverrouillages successifs de cadenas permet de vidanger l'autoclave et de pénétrer dans ce dernier lors de son nettoyage. Les clés des cadenas sont mises à disposition sur le synoptique de la salle de contrôle.

*Transfert de la poudre de PVC :*

Pendant qu'un opérateur prépare le circuit de vidange, un autre prépare le filtre pour un nettoyage et ouvre la vanne sur la conduite de purge.

Le transfert se fait par transport pneumatique. Après prise éventuelle d'un échantillon de PVC, le surpresseur de type ROOTS est mis en route. L'air est alors aspiré à travers un filtre à air, un « piège à croûtes », une trémie cyclone qui reçoit la poudre, un filtre à manches pour les poussières de PVC puis un filtre de sécurité. Cet air est ensuite rejeté à l'atmosphère.

L'autoclave presque vide est ensuite balayé avec l'air du surpresseur.

*Nettoyage des autoclaves :*

En raison de leur configuration, les autoclaves horizontaux ne pouvant pas être lavés, leur nettoyage est terminé manuellement. Le tampon du trou d'homme a une sécurité électrique par serrure Bouré qui interdit son ouverture tant que l'agitation n'a pas été condamnée.

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

---

### **L'accident :**

Le conducteur donne à l'opérateur les clés pour préparer la vidange de l'autoclave 46 ainsi qu'un sac pour prélever un échantillon de PVC. Cet opérateur confie l'ensemble de ces tâches à un autre **agent en fin de formation** et en qui il a toute confiance. Celui-ci commence les manœuvres nécessaires pour la vidange au niveau +1 en ouvrant plusieurs vannes maintenues en position par un cadenas, puis descend ensuite au rez de chaussée pour continuer ses manœuvres. Arrivant vers l'autoclave 46, il ouvre le cadenas du levier de commande hydraulique de l'ouverture du trou d'homme puis, au lieu de poursuivre son travail sur cet autoclave, se dirige vers l'autoclave 44 en pleine polymérisation. Sur ce dernier, il ouvre l'obturateur ONIS sous la vanne PVC puis la vanne de vidange du filtre et appuie sur la commande de la vanne. L'opérateur interrogé après l'accident précisera ne pas avoir vu de cadenas sur les vannes de vidange.

Le bruit provoqué par le produit émis sous pression de l'autoclave 44 n'est pas pour lui très différent de celui du surpresseur. Ayant un échantillon à prendre, il allait demander au conducteur de la salle de contrôle d'arrêter le surpresseur. La poudre de PVC saturée de CVM, chassée par la pression et le flash de vaporisation dû à la détente du CVM liquéfié est orientée sur le caisson de filtration de l'air transport et vers la trémie réceptrice.

Le **préparateur** travaillant avec l'**agent** qui a effectué les manœuvres, allant vers la vanne de vidange du filtre de l'autoclave 46, déclarera quant à lui, avoir vu de la poudre sortir du filtre de l'autoclave 44. Il pense alors qu'il a éclaté et prévient la salle de contrôle.

Au même moment, le **chef de poste des ateliers de polymérisation** entend et voit l'alarme CVM déclenchée à la demande du chef de poste à l'atelier conditionnement. Il se rend rapidement en salle de contrôle de l'atelier Poly IV et demande le refroidissement de tous les autoclaves. Il se dirige ensuite vers Poly III par la passerelle où il détecte une

forte odeur de CVM, passe devant le caisson et aperçoit la présence de poudre de PVC sur le sol. Par talkie-walkie, il demande la mise en route de l'humidification Poly IV et la mise en sécurité de Poly III. Il interdit de démarrer les surpresseurs sur les 2 ateliers, de prendre les ascenseurs et de démarrer tout autre matériel ou équipement électrique. Il s'équipe d'un masque et pénètre dans l'atelier. Arrivé près de l'autoclave 44, il constate que la vanne a été refermée et referme l'obturateur ONIS avec le chef de poste conditionnement.

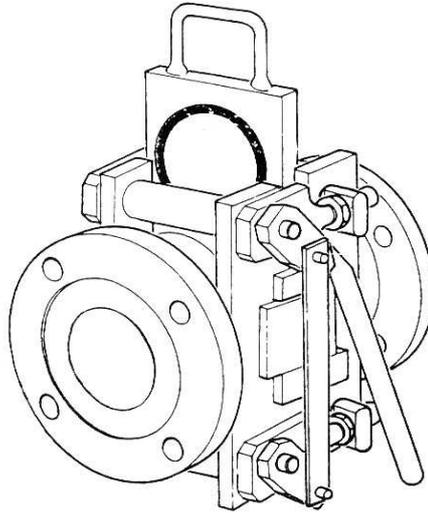


Photo DR

Obturateur ONIS placé en aval de la vanne de fond de cuve sur le circuit de vidange du PVC

Toujours au moment de l'incident, le **chef de poste à l'atelier conditionnement** avait aperçu quant à lui une fumée au niveau des installations de tamisage et détecte une odeur de CVM. Il court alors vers la salle de contrôle et demande de déclencher l'alarme CVM (l'alerte usine a été demandée au même moment). Ayant entendu parler du filtre de l'autoclave 44 qui aurait cédé, il se rend sur place, mais ne constate aucune anomalie. Il retourne à la salle de contrôle, examine rapidement l'état des autoclaves, puis va dans l'atelier et repère la vanne PVC de l'autoclave 44 et l'obturateur ONIS, tous 2 en position ouverte. Il ferme la vanne PVC et rencontre le chef de poste des ateliers avec lequel il ferme l'obturateur ONIS.

A la suite du déclenchement de l'alerte usine par le poste de garde à la demande de la salle de contrôle, le service incendie de l'usine se rend sur place avec 3 pompiers. L'arrosage de l'atelier Poly III est décidé. L'ingénieur d'astreinte, le responsable de fabrication, le directeur, les représentants du service environnement et de la sécurité se rendent également sur place. Les postes de commandement sont mis en place.

Les pompiers externes, rapidement sur les lieux, restent en observation. Arrivent également la police et un représentant de l'inspection des IC, pour procéder en présence du directeur et du responsable de fabrication aux premières constatations. L'exploitant informe la presse dans le cadre du PC Direction.

En fin d'intervention, tous les autoclaves de la chaîne 4 Poly III sont en position sécurité. De la poudre de PVC est présente dans le caisson de filtration, au pied du piège à croûtes, entre les ateliers polymérisation et tamisage et dans la trémie réceptrice. Sous l'effet de la détente, la vaporisation du CVM a conduit à une chute importante de la température ; les conduites de PVC étant gelées, des bouchons de PVC se sont formés, gênant le lavage de ces tuyauteries.

En lavant le sol au niveau des autoclaves 44 et 46, le préparateur déclare avoir trouvé le cadenas de vanne PVC de l'autoclave 44 sous l'autoclave 46 et appelé le chef de poste pour lui faire constater la présence de ce cadenas.

### Les conséquences :

L'incident s'est produit après 1h30 de polymérisation. A ce moment, le produit se trouve déjà dans un état de poudre humide, tout le CVM étant pratiquement adsorbé par les grains de PVC. La quantité de CVM non polymérisé sera évaluée puis calculée à environ 50 %, ce qui représente 12 t de CVM pour une charge initiale de 24 t. La détente de la poudre de 8 bar à la pression atmosphérique entraîne une vaporisation brutale du CVM (« flash ») avec chute de la température qui limite ensuite le dégazage du CVM liquéfié dont la quantité réellement dégazée lors de ce flash a dû être de l'ordre de 3,5 t.

Des mesures de CVM sont réalisées 30 à 35 minutes après l'incident autour de la zone comprenant les ateliers de polymérisation ; une concentration maximale de 1 000 ppm est relevée autour de la poudre de PVC située au pied du piège à croûtes. Cette valeur élevée s'explique par le dégazage lent de cette poudre.

Les conséquences économiques sont liées aux pertes directes soit 12 t de CVM perdues ou non recyclables dans le procédé et 12 t de PVC dont seule une partie pourra être récupérée sous forme de produit hors norme. La perte de production liée à la mise en sécurité des ateliers est d'autre part évaluée à 250 t de PVC.

### 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 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"/>

L'incident a provoqué la perte d'au moins 3,5 t de CVM (flash). Le seuil SEVESO de cette substance étant de 200 t, la quantité perdue correspond à 1,5 % du seuil. L'indice relatif aux quantités de matières dangereuses pour ce pourcentage est de 3 (cf. paramètre Q1). Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.ecologie.gouv.fr>.

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

Les ateliers de polymérisation travaillent en postes continus (5 x 8) (4 h – 12 h / 12 h – 20 h / 20 h – 4 h). Le jour de l'incident, le poste 4 h – 12 h comptait 12 personnes, le poste 12 h – 20 h en comptait 13 dont un agent en formation.

L'établissement dispose de 2 types de consignes écrites : consignes d'exploitation et consignes de sécurité. Pour l'atelier Poly III, ces consignes, déjà anciennes, se sont avérées très incomplètes. Elles étaient au jour de l'accident composées pour partie de consignes utilisées sur d'anciennes chaînes démantelées du même atelier, complétées par des dispositions particulières spécifiques à la chaîne 4. Ces consignes en révision n'insistaient pas de façon explicite sur le rôle important pour la sécurité joué par les cadenas et sur la conduite à tenir en cas d'absence de ces derniers.

Le jour de l'incident, ces consignes n'étaient pas en salle de contrôle. Elles ne seront présentées à l'inspection des IC que 3 jours plus tard, l'exploitant précisant qu'elles étaient dans le bureau du contremaître de l'atelier Poly III qui était chargé de leur réactualisation avant examen par les principaux responsables de l'établissement.

Les opérateurs disposaient également d'un cahier d'exploitation sur lequel étaient relevées les modifications temporaires ou définitives d'exploitation et les passations de consignes entre les différents postes.

L'entreprise s'était fixé dans ses objectifs 1985 la remise à jour de l'ensemble de ces consignes, mais voulait aussi prendre en compte les résultats d'une étude de dangers en cours de réalisation.

Il existe enfin pour les intérimaires et les nouveaux embauchés un livret d'accueil qui reprend l'essentiel des consignes ainsi qu'une présentation de l'atelier et des produits qui y sont manipulés.

La formation de base du personnel est assurée en doublon avec une personne connaissant parfaitement le travail à effectuer, « le parrain ». L'aptitude de la personne et la fin de sa formation initiale sont évaluées par la hiérarchie postée et de jour. Cette formation est complétée par une sensibilisation aux problèmes de sécurité : secourisme, dangers que peut représenter l'installation, ainsi que des risques liés aux produits manipulés et en particulier au CVM. A ces fins, un audiovisuel est notamment commenté par un médecin du travail.

L'incident a 4 causes principales :

1. Lors de l'opération précédente, le préparateur n'a pas remis le cadenas sur la vanne PVC ou ne l'a pas fermé.
2. L'opérateur n'a pas contrôlé la fermeture du cadenas. Hormis ce contrôle, il n'existe aucun dispositif complémentaire (ou procédure) permettant de vérifier la mise en place et le verrouillage des cadenas.
3. Lors de l'incident, l'opérateur en formation, effectue normalement la première partie de la manœuvre, puis se trompe d'autoclave par la suite.
4. Ce même opérateur ne s'est pas interrogé en découvrant la vanne PVC sans cadenas, dispositif qu'il aurait dû impérativement déverrouiller avant toute ouverture ou fermeture de l'équipement condamné.

## LES SUITES DONNÉES

---

A la suite de différents accidents sur ses unités PVC, l'usine a mis en place une « commission procédé PVC » fin 1984. Cette commission qui rassemble différents spécialistes examine avant réalisation toutes les modifications proposées par les fabricants. Sur l'unité où a eu lieu l'incident, la mise en place de cadenas paraissait constituer une bonne sécurité. Cependant, la commission avait décidé quelques mois auparavant de remplacer ces cadenas par des serrures BOURE beaucoup plus fiables. Au moment de l'incident, l'autoclave 48 était en cours d'équipement et les autres devaient suivre dans le mois.

Après l'incident, l'exploitant propose plusieurs mesures :

Des mesures techniques en 2 étapes :

A court terme : poursuite des travaux déjà entrepris en substituant des serrures BOURE aux cadenas et en asservissant la vanne de vidange à la pression de l'autoclave.

A moyen terme : amélioration des mesures ci-dessus, en particulier, l'asservissement des 2 premières clés BOURE de chaque autoclave au numéro du pas du programme de l'autoclave. Ces clés seront libérées ou verrouillées électromécaniquement, respectivement en fin ou au début de programme par les numéros de pas de programme correspondants.

Consignes d'exploitation : dans l'immédiat, l'exploitant reprecise les consignes existantes concernant les manœuvres sur les autoclaves de la chaîne 4. Ces consignes seront par la suite modifiées à la mise en service des serrures BOURE.

Ces mesures destinées à renforcer dans l'immédiat la sécurité des installations de l'atelier POLY III (redondance des dispositifs de verrouillage des vannes de vidange), sont imposées dans un arrêté de prescriptions complémentaires visant également à intégrer la chaîne 4 de ce même atelier dans l'étude de danger en cours.

## LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

---

L'accident résulte de la concomitance d'une fabrication réalisée dans plusieurs réacteurs en marche décalée et d'une erreur de l'opérateur. Les causes sont à la fois matérielles (absence de cadenas), organisationnelles (procédures, consignes...) et humaines (instant de distraction, culture technique, formation insuffisante ?).

### Organisation

En matière d'organisation, les consignes d'exploitation jouent un rôle essentiel ; mais celles-ci ne sont pas assez détaillées, ne donnant pas en particulier la conduite à tenir en cas d'absence des dispositifs de verrouillage.

Des consignes écrites, connues et assimilées par les opérateurs expliquant notamment les raisons des choix effectués dans la conduite des installations constituent également l'un des préalables indispensables en matière de sécurité, ainsi que de protection des personnes et de l'environnement. Il est important ensuite de veiller à la bonne application des consignes ainsi qu'au bon encadrement des équipes et du rôle imparti à chacun.

### Formation

Il est utile de rappeler que dans l'industrie chimique, les postes techniques nécessitent une formation de base, complétée ensuite par une formation plus spécifique correspondant au travail demandé.

L'adéquation entre le choix d'un opérateur et le poste à occuper peut représenter une réelle difficulté. La formation de base et une culture technique suffisante font partie des nombreux paramètres à prendre en compte. Ces 2 paramètres priment sur les critères de conduite satisfaisante, ancienneté ou expérience à un poste moins technique dans l'entreprise, même lorsque ce dernier est condamné à disparaître.

Dans le cas présent, la formation du futur opérateur à son nouvel emploi nécessitait ensuite et pour le moins une bonne compréhension de l'enchaînement des différentes phases du procédé mis en œuvre ; l'atelier abrite en effet 4 autoclaves dans lesquels la polymérisation du CVM se trouve à des stades d'avancement différents, certains étant plus dangereux que d'autres.

Cette formation à la conduite d'un procédé particulièrement sensible ne pouvait en particulier s'appuyer uniquement sur la « tradition orale » ou conduire à exécuter ultérieurement des manœuvres sensibles uniquement par simple habitude.

### Identification et évaluation des risques d'accidents majeurs, contrôles

Sur le plan technique, certains équipements de sécurité protégeant les installations, comme les cadenas, ne présentent pas une fiabilité suffisante notamment en matière de consignation / déconsignation d'équipements (vannes...). Ces cadenas permettent ainsi d'ordonnancer dans le temps ou d'interdire certaines opérations lors de la production d'un batch de PVC. Certains ont été remplacés à plusieurs reprises après avoir été perdus et il est tout à fait possible que l'installation ait fonctionné de temps à autres sans eux.

Cet accident montre la nécessité d'améliorer l'ergonomie et la fiabilité des dispositifs de sécurité en place permettant de contrôler les différentes manœuvres à réaliser pour la production de PVC, notamment pour pallier les erreurs possibles et potentiellement lourdes de conséquences résultant d'un simple instant de distraction.

**Autre cas :** ARIA 24122. Projection et retombée d'un mélange réactionnel sur une zone fréquentée – Clamecy (France) – IMPEL 2005