



## Emission d'H<sub>2</sub>S dans des centres de traitement de déchets à Rhadereistedt et Stuttgart

## ARIA 31000 - 08/11/2005 - ALLEMAGNE - RHADEREISTEDT

90.0E - Traitements des autres déchets solides



Dans un site de production de biogaz par valorisation de déchets organiques, une émanation de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) tue 3 employés et un conducteur de camion venu décharger des déchets issus d'un abattoir et intoxique gravement 1 personne. La concentration extrêmement élevée en  $H_2S$  dans le hall complique

l'intervention des pompiers dont une dizaine souffrira d'intoxication plus ou moins légère. Une longue aération (> 24 h) sera nécessaire avant d'autoriser l'accès au bâtiment. Le drame se produit alors que le chargement du camion est déchargé à l'intérieur d'un hall fermé pour limiter les nuisances olfactives, dans une fosse de 100 m³ équipée de 2 agitateurs et dont le couvercle ne peut être fermé en raison de la défaillance du moteur électrique qui l'actionne. Les matières déchargées, déchets liquides chargés en sulfures, de pH proche de 8,5 et d'une température de 60 °C, sont des boya ux et des viscères de porc ; elles avaient été chargées 24 h plus tôt et étaient analogues aux déchets habituellement livrés 1 à 2 fois/ semaine par l'établissement d'origine. La réaction entre ces substances et les matières déjà présentes dans la fosse (déchets animaux ou de laiteries, de pH peu élevé d'après les analyses effectuées après l'accident) serait à l'origine d'un fort dégagement d'H2S. La température du milieu et le fonctionnement de l'agitation auraient favorisé la dispersion du gaz toxique dans le hall de déchargement. Par ailleurs, le dispositif d'extraction situé en fond de fosse qui rejette l'air vicié à l'extérieur via un biofiltre se serait montré insuffisant. Une enquête est effectuée.



## ARIA 32574 - 29/12/2005 - ALLEMAGNE - STUTTGART

90.0E - Traitements des autres déchets solides



Lors du transfert sous vide de déchets liquides pompés dans des fûts en acier, du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) s'échappe par l'évent de la citerne réceptrice d'un centre de traitement des déchets dangereux. Ne pouvant être traités sur place, ces déchets reçus en fûts et mélangés dans la citerne

doivent être transportés sur un autre site. Le corps d'un cariste est retrouvé à proximité, 5 personnes intoxiquées par l'H2S sont hospitalisées. A leur arrivée, les pompiers ne détectent pas la présence de concentration significative en H<sub>2</sub>S et quittent les lieux. La police demande de vider le tuyau d'aspiration dans la citerne. La pompe à vide est alors redémarrée et une nouvelle émission d'H<sub>2</sub>S provoque l'évanouissement du chauffeur du camion. La police ordonne la fin des opérations, les pompiers et un médecin d'urgence sont appelés sur les lieux. Au total, on recense : 1 décès et 6 intoxications avec hospitalisation (2 employés, 2 membres des services d'urgence et 2 agents d'une autre entreprise). L'émission d'H<sub>2</sub>S résulte d'une réaction chimique entre 2 déchets liquides, un composant organo-sulfuré et un acide organique. Cet accident relèverait d'une organisation défaillante : identification, évaluation et documentation pour la manipulation de capacités de produits dangereux inadaptées, modes opératoires pour le pompage des fûts dans la citerne sous vide ne précisant pas l'ordre d'introduction, réactions chimiques secondaires... Aucun dispositif de sécurité n'est prévu en cas de rejet gazeux par l'évent de la citerne. Une enquête judiciaire est réalisée. Le mélange de déchets dangereux dans les citernes sous vide est arrêté, les fûts seront traités sur un autre lieu. L'administration propose des mesures de prévention : identification des déchets dangereux seuls ou en mélange, critères de sécurité pour envisager entre autres leur traitement (pH...), procédures pour le stockage des produits non conformes aux critères et pour le mélange en précisant l'ordre d'introduction en fonction des caractéristiques des matières dangereuses, liaison de l'évent à un dispositif de traitement des gaz, accès restreint à la zone de pompage sous vide.

## Les rejets accidentels d'H<sub>2</sub>S

Gaz incolore extrêmement inflammable plus lourd que l'air et à l'état natif dans le charbon, le pétrole ou le gaz naturel, le sulfure d'hydrogène (H2S) se forme par fermentation anaérobie. L'H2S est utilisé dans diverses fabrications : soufre, sulfures inorganiques, composés organosoufrés, mais aussi eau lourde pour l'industrie nucléaire... ou en métallurgie pour éliminer, sous forme de sulfures, des impuretés dans certains minéraux. De nombreuses activités industrielles en émettent lors de réactions chimiques impliquant des composés soufrés : raffinage, cracking des pétroles riches en soufre, vulcanisation du caoutchouc, fabrication de la viscose, transformation de produits alimentaires, papeteries, tanneries, mais aussi égouts et stations d'épuration, décharges d'ordures, sources d'eaux ferrugineuses, captages de gaz naturel... et éruptions volcaniques!

Caractérisé par une odeur fétide d'œuf pourri décelable à de faibles teneurs (0,02 à 0,1 ppm), il présente également des propriétés irritantes. La détection olfactive n'augmente pas avec sa concentration dans l'air et son odeur peut rapidement ne plus être perçue à de fortes concentrations en raison de l'anesthésie, voire d'une dégénérescence du nerf olfactif au-dessus de 100 ppm. Dès 500 ppm, une rapide perte de connaissance est suivie d'un coma parfois convulsif avec troubles respiratoires (dyspnée, cyanose), œdème pulmonaire, troubles du rythme cardiaque (brady ou tachycardie, fibrillation) et le plus souvent hypotension. La mort survient en quelques minutes à des concentrations supérieures à 1 000 ppm.

Les 2 accidents mortels présentés illustrent l'effet toxique de l'H2S, généré par fermentation des déchets ou lors d'une réaction entre 2 substances incompatibles. Une émission de sulfure d'hydrogène peut aussi se produire dans :

- des procédés de fabrication chimique ou de raffinage (n<sup>3</sup>5, 7023, 18907, 19873, 22971, 23132, 25374, 26103, 26898, 28770, 28938, 29121, 30717, 31154, 32205),
- des installations de chauffage lors la combustion du charbon... (n°8779, 16044)
- *le traitement des déchets ou les réseaux d'égouts* (n°<u>3681</u>, 4537, 6251, <u>9370</u>, <u>11275</u>, <u>15747</u>, 17761, <u>19967</u>, 21438, 23091, 28200, 29399, 29444, 29906, 31250, <u>31863</u>, <u>32189</u>, 32381).

Des défaillances matérielles ou organisationnelles peuvent être à l'origine de ces émissions toxiques. Parmi les causes matérielles, on note des fuites (n°18907, 19873, 23 132), ruptures de canalisations, dysfonctionnements d'appareils tels qu'une sonde d'oxydoréduction à Thann (n°29339), un dégazeur à Gonfreville-l'Orcher (n°30717), ai nsi que les pompes à Thenioux (n°29121) et Romainville (n°31250).

Le facteur organisationnel et humain concerne :

- *l'organisation générale*: équipe de forage sous-estimant la quantité de gaz présente dans un gisement et forage insuffisamment préparé (nº26103), présentation du plan d'intervention aux sous-traitants et conditions de travail des intervenants avec consignes de sécurité, permis de travail en milieu confiné, vérification de la présence de gaz toxiques ou anoxiants (n°17761, 29444), équipements adaptés (nº370, 23091), analyse des risques insuffisante (nº3681, 25374), effluents insuffisamment traités et rejet non détecté d'H2S au niveau d'une hotte (nº28398), déchet s toxiques déchargés sans précautions particulières à Abidjan (n°32189).
- la maîtrise du procédé : les nouvelles réactions mises en œuvre ou celles rarement réalisées doivent faire l'objet d'une étude de risques (nº29121). Des réactions chimiques secondaires ou d'incompatibilité peuvent libérer de l'H₂S : mélange de produits chimiques (nº35), ajout d'eau de nettoyage dans un réacteur renfermant de l'aluminium et de l'hydrosulfite de sodium (n°7023), nettoyage d'une chambre d'essais hydrauliques contenant des eaux soufrées avec une solution acide à Saint-Martin-d'Hères (nº370) et modification d'un procédé de fabrication à Chartres (nº31554). La fermentation anaérobie des déchets végétaux, animaux (nº3681), ménagers (nº32381) ou des boues est aussi à l'origine d'accidents. La gestion des gâteaux de filtration est améliorée et la tuyauterie modifiée pour éviter l'accès au puisard dont le flexible de refoulement se déboîtait régulièrement : les fortes pluies avaient empêché le traitement des tas et favorisé la formation d'H₂S (nº9967).
- la maintenance (nº16044, 32205) et les travaux (nº23091, 28200) : le travail en milieu confiné lors du curage ou de travaux est propice au risque de rencontre d'une accumulation d'H₂S en concentration toxique (nº4537, 9370, 11275, 17761, 19967, 21438, 22971, 29444, 31863).
- l'erreur humaine: Il faut insister sur la présence toujours possible de personnes dans les égouts, que ce soit au cours de vérifications, contrôles inopinés ou lors de curages. Un employé est gravement intoxiqué lors d'un contrôle inopiné dans les égouts d'une station d'épuration industrielle à l'insu de l'exploitant (nº15747). Un enfant tombe et s'asphyxie dans une buse de dégazage (nº10911). Des substances chimiques incompatibles peuvent également être rejetées dans les réseaux urbains d'eaux usées.

Parmi les accidents recensés dans ARIA, on déplore ainsi dans le monde 302 morts et plus de 150 000 personnes intoxiquées par inhalation d'H2S dont la majorité à Abidjan en 2006 (n32189). Le bilan humain s'aggrave quand des personnes portent secours sans précautions suffisantes. En Chine, après une importante émission de gaz naturel et d'H<sub>2</sub>S, plus de 9 000 personnes sont traités, plus de 61 000 habitants sont évacués et de nombreux animaux tués (n26103). De même, 900 personnes sont évacués aux USA (n7023). L'odeur fé tide d'H2S est perçue à 10 km d'une usine chimique (n29121).

Aussi, l'information et la formation des employés aux dangers du  $H_2S$  ne sont pas à négliger : procédures d'intervention en atmosphère toxique, travail en milieu confiné, contrôle de l'atmosphère, port d'équipement de protection individuelle (n9370)...

Les accidents dont le n°ARIA n'est pas souligné so nt consultables sur

www.aria.ecologie.gouv.fr

∰ • † • • • • • • • • • • • • • • • • • •	_						ARIA 35 - 09/03/1989 - ALLEMAGNE - LUDWIGSHAFEN 24.6L - Fabrication de produits chimiques à usage industriel Dans une usine chimique, un dégagement imprévu de sulfure d'hydrogène (H2S) se produit lors d'une opération de mélange. La nature et la quantité de chacun des constituants ne sont pas précisées. L'opérateur est tué ; 4 autres employés et 1 sauveteur sont intoxiqués en tentant d'intervenir.
∰ † †	_						ARIA 3681 - 09/06/1992 - 72 - VIBRAYE  15.1A - Production de viandes de boucherie  Des déchets d'animaux stockés dans une fosse fermentent durant les 3 jours de fermeture d'un abattoir.  L'hydrogène sulfuré qui se forme intoxique mortellement 2 personnes et gravement 2 autres employés.
11h	_ _ non 30	cée	_ _ _ e d 16h	      hy	- dro	□ □ ogè	ARIA 9370 - 04/10/1996 - 38 - SAINT-MARTIN-D'HERES 73.1Z - Recherche-développement en sciences physiques et naturelles Le SAMU prend en charge 2 égoutiers en arrêt respiratoire. Travaillant pour une société prestataire de service, ils nettoyaient la chambre d'essais hydrauliques d'un laboratoire à l'aide d'une solution acide. Cette chambre de 3 m de profondeur contenait des eaux soufrées. L'un des égoutiers décède. Le second, gravement intoxiqué en essayant de porter secours au premier, décèdera peu après. Une odeur ne sulfuré est notée autour d'un puits. Une CMIC effectue plusieurs prélèvements le même jour entre certains à la demande du Procureur. La concentration en H2S pour certains d'entre eux est supérieure à 2 s n'avaient pas d'équipement de protection et étaient insuffisamment formés.
☐ Î Î E		□ □ □	_ _ _				ARIA 11275 - 16/05/1997 - 59 - HAUTMONT  37.2Z - Récupération de matières non métalliques recyclables  Dans un centre de récupération de déchets alimentaires huileux destinés à la fabrication de matières grasses pour l'alimentation animale, des émanations d'hydrogène sulfuré intoxiquent 4 employés nettoyant une fosse non utilisée depuis de nombreuses années et contenant des résidus de boues huileuses. Les victimes sont hospitalisées ; 2 d'entre elles dans un état grave resteront sous surveillance lissement qui emploie 13 salariés suspend ses activités.
<b>!</b> • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	_						ARIA 15747 - 30/07/1985 - 69 - SAINT-FONS 90.0A - Collecte et traitement des eaux usées Lors d'un contrôle inopiné, un technicien d'un organisme extérieur est gravement intoxiqué, sans doute par des émanations d'hydrogène sulfuré, après avoir pénétré à l'insu de l'exploitant dans les égouts d'une station d'épuration industrielle. Un 2ème technicien est intoxiqué à son tour en tentant de lui porter secours. Les 2 personnes seront sauvées d'extrême justesse.
de li puis est en d'ac favo l'ode des	su reprisarcidor H2Scid	r un rise di et et en en et en en et en en et en en et en en et en en et en en	ne de de le st ir	aire aire sune souve cor	e de	le 0 luer s ta ses es em ant	ARIA 19967 - 15/02/2001 - 50 - BAUPTE  15.8V - Industries alimentaires n.c.a.  Des gaz riches en hydrogène sulfuré (H2S) tuent 2 employés d'une usine d'additifs alimentaires naturels à base d'algues.  Les fractions insolubles issues de l'extraction des substances gélifiantes, non directement utilisables, sont traitées sur terre filtrante (perlite) puis pressées. Les gâteaux de filtration sont lixiviés (dissolution du 5 ha avant compostage. Les égouttures se déversent dans 2 puisards dont l'un est équipé d'une pompents pour traitement en station. Le flexible de refoulement se déboîte parfois obligeant à une vidange du vention sur la pompe. Les 2 employés assuraient cette intervention lorsque l'accident s'est produit. L'alerte ard après constat du non-retour des employés qui seront retrouvés au fond du puisard. Des concentrations à 500 ppm sont mesurées. La gendarmerie effectue une enquête, une expertise est réalisée. Ce type ous-estimé est lié à toute fermentation anaérobie de boues ou de compost en présence de cavités ent des gaz. Des teneurs élevées (6 000 ppm et plus) peuvent surprendre le personnel dans la mesure où et le malaise pratiquement instantané. Dans le cas présent, de fortes pluies ont empêché la manipulation formation d'H2S; la proportion de gaz soluble dans l'effluent présentait un danger supplémentaire. La et pour éviter l'accès dans le puisard. La gestion des gâteaux est optimisée.
des l'acc Plus	de d	= 6 sitent	1 00 es : la	00 am fui	habite pe	bita	ARIA 26103 - 23/12/2003 - CHINE - CHUANDONGBEI  11.1Z - Extraction d'hydrocarbures  Une explosion se produit sur un gisement de gaz naturel (capacité estimée à 50 à 60 millards de t), au niveau du puits n⁰6 alors qu'une équipe de forage et d'exploration travaillait sur un puits d'une profondeur de 400 m. Une fuite d'un mélange gaz naturel + hydrogène sulfuré s'ensuit alors, violemment projetée sous forme de jet à une trentaine de m de hauteur.  projetée s

Par ailleurs, compte tenu du temps pluvieux annoncé, les secouristes redoutent une pollution des sols. 12 jours après l'accident, le bilan fait état de 243 morts et 396 blessés encore hospitalisés dont 27 dans un état critique. Plus de 9 000 personnes ont dû suivre un traitement médical pour avoir inhalé de l'hydrogène sulfuré. Selon les premiers éléments disponibles, la plupart des victimes auraient été intoxiquées après inhalation des gaz. Beaucoup étaient des enfants et des personnes âgées.

Selon les informations relayées par la télévision d'Etat et après avoir fait état de dysfonctionnements techniques, il est indiqué que des négligences commises par l'équipe de forage seraient à l'origine de l'explosion : nombreuses erreurs de procédures dont notamment la sous-estimation de la quantité de gaz présente dans le gisement, forage sans préparation suffisante, échec dans la gestion de la fuite de gaz (en omettant de l'enflammer). Les autorités chinoises par l'intermédiaire de l'administration générale de la sécurité industrielle effectuent une enquête.

ARIA 29121 - 13/12/2004 - 18 - THENIOUX  24.1E - Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base  Un dégagement à l'atmosphère de sulfure d'hydrogène (H2S) se produit pendant 3 h dans une usine chimique. D'importantes nuisances olfactives perçues jusqu'à 10 km à l'est de l'établissement amènent de nombreux habitants des communes voisines à contacter les pompiers. Cette pollution fait suite à la panne d'une pompe de distribution de soude sur l'installation de lavage des effluents gazeux de l'unité de fabrication de sulfure de strontium (SrS). Le jour de l'accident, la production par batch était mise en oeuvre pour la première fois depuis plusieurs années sur le site, les anciennes installations (réacteurs) étant couplées à un dispositif provisoire de canalisation des effluents gazeux vers les installations de lavage de gaz. Lors du lancement de la production, la pompe de lavage à la soude disjonctant à 2 reprises, l'exploitant stoppe la fabrication sans neutraliser la réaction chimique. Celle-ci s'est donc poursuivie jusqu'à l'épuisement du réactif (sulfure d'ammonium), tout comme le dégagement de sulfure d'hydrogène. L'inspection des installations classées constate les faits et propose au préfet de subordonner la remise en service de l'installation à la réalisation d'une évaluation des risques. L'exploitant envisage le doublement des pompes sur les installations de traitement des effluents gazeux et de réévaluer le dimensionnement de ces installations.
ARIA 31154 - 09/12/2005 - 28 - CHARTRES  24.5A - Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien  Dans une usine de fabrication de produits d'entretien et de toilette, une erreur de manipulation au cours duépotage d'un camion transportant de la potasse liquide à 50 % conduit à l'introduction de cette substance dans une cuve d'acide thioglycolique. Une réaction exothermique à l'origine de l'émission de sulfure d'hydrogène se produit entre les deux substances chimiques. Ce mélange est habituellement mis en oeuvre en présence d'eau pour la fabrication d'un produit dépilatoire. Dans le cas présent, la température du mélange réactionnel en l'absence d'eau est de 60°C. L'activ ation d'un arrêt d'urgence par un binôme en tenue anti-acide/antigaz et ARI permet d'arrêter l'introduction de la potasse dans la cuve. L'usine est évacuée par précaution, la circulation arrêtée et le collège mitoyen informé de la situation. Le chauffeur du poids-lourd est conduit au centre hospitalier. Des mesures révèlent la présence de 130 ppm de H2S dans le sous-sol de l'entreprise. Un système de ventilation forcée est mis en place afin d'éliminer l'odeur de H2S qui règne dans l'établissement, l'opération dure plusieurs heures. Le dépotage de la citerne de potasse est achevé. Sur 37 chaînes de production, 27 reprennent leur activité le jour même.
ARIA 31863 - 12/06/2006 - 78 - POISSY  90.0G - Autres travaux d'assainissement et de voirie  Lors du curage d'un bac de décantation du réseau d'égout de Poissy, 3 égoutiers, âgés de 22 à 44 ans, décèdent, un autre est grièvement blessé très probablement à la suite d'un dégagement d'hydrogène sulfuré (H2S). Deux fois par an, 4 salariés d'une entreprise d'assainissement et de voirie nettoient la fosse de décantation du quartier " La collégiale ". L'opération consiste à aspirer dans des camions le contenu du bac de décantation de 30 m³ et profond de 5 m pour en extraire les boues et autres déchets. Selon cette société qui est sous contrat depuis 20 ans avec la ville, cet entretien préventif débuté à 9h30 devait garantir un bon écoulement des eaux usées dans les égouts. Vers 10 h, 3 des ouvriers sont intoxiqués de manière foudroyante (selon un membre de l'équipe de secours) alors qu'ils auraient probablement atteint une poche de H2S, gaz très toxique issu de la décomposition des matières organiques. Le quatrième ouvrier, père d'un des employés décédés, âgé de 48 ans, qui se trouve un peu en retrait, est grièvement atteint et transporté à l'hôpital. Dès l'alerte donnée par un passant, près d'une cinquantaine de pompiers accompagnée d'une vingtaine de véhicules se rendent sur les lieux, rejointe par 4 équipes du Samu. Deux enquêtes sont effectuées, l'une judiciaire et l'autre par l'inspection du travail qui devra vérifier si tous les protocoles devant être mis en oeuvre pour ce type d'intervention ont été respectés. La direction de la société indique que les opérateurs en assainissement sont formés aux interventions en atmosphères confinées, qu'ils disposent de contrôleurs d'atmosphère et de masques autosauveteurs. Une autopsie est ordonnée par le parquet pour connaître les raisons exactes de la mort des trois ouvriers.
ARIA 32189 - 20/08/2006 - COTE D'IVOIRE - ABIDJAN  90.0G - Autres travaux d'assainissement et de voirie  Dans la nuit du 19 au 20/08, un navire battant pavillon panaméen dont l'équipage est russe, décharge de ses cales des déchets de précédentes cargaisons sur les quais du port autonome d'Abidjan. Selon les autorités néerlandaises, début juillet, le navire avait annulé le déchargement de ces boues noires huileuses en raison de plaintes concernant leur toxicité et devait alors faire route pour l'Estonie. Avec l'autorisation des administrations compétentes, une société ivoirienne spécialisée transfert les 528 t de substances toxiques sur 17 sites, en majorité des décharges d'Abidjan. Selon l'affréteur, les déchets sont un mélange de gazole, d'eau et de soude caustique utilisée pour nettoyer les cuves. Selon d'autres sources, il s'agirait d'H2S, de mercaptans, de phénols et de composés organochlorés ou de boues issues du raffinage pétrolier. La présence de dérivés pétroliers serait confirmée par la détection de méthylmercaptan et de phénols, tous 2 issus du raffinage. Les analyses effectuées montrent que l'eau potable n'est pas polluée, d'importantes mesures ayant été prises pour protéger les sites d'approvisionnement en eau potable et des périmètres de sécurité mis en place autour des décharges. Les hôpitaux comptabilisent plus de 100 000 consultations, une dizaine de milliers de personnes est intoxiquée, 69 hospitalisations et 10 morts dont 4 enfants sont à déplorer. Les patients souffrent de céphalées, épistaxis, vomissements, éruptions cutanées La population manifeste son mécontentement pendant plusieurs jours. Le porte-parole du gouvernement annonce la prise en charge gratuite des personnes intoxiquées dans les 32 centres sanitaires de la capitale et sollicite l'assistance technique d'autres pays. Un détachement français de la sécurité civile est dépêché, avec 500 kg de matériels d'analyses, pour conseiller les autorités sur les dispositions à prendre à court et moyen termes pour la protection des populati

de pétrole brut auraient été transformées en essence (cours élevé) sur le navire : 72 t de déchets soufrés auraient ainsi été produits. 18 personnes sont inculpées pour empoisonnement et infraction à la législation sur les déchets toxiques. Un groupe français est désigné pour traiter les sites pollués : 2 mois sont prévus pour l'excavation des terres et le pompage des lixiviats dans des camions citernes spécifiques. Les déchets collectés et stockés dans un entrepôt sécurisé seront ensuite acheminés

vers des installations spécialisées en France. Le coût de la décontamination s'élève à 30 Meuros.

