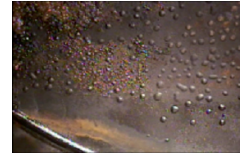


ACCIDENTOLOGIE DE L'HYDROGENE



Source : DRIRE Rhône-Alpes





I Quelques données chiffrées	3
a) Les types d'accidents et leurs conséquences	3
b) Les principales activités concernées	3
II Propriétés du dihydrogène et risques associés	4
a) L'hydrogène, un composé léger	4
b) L'hydrogène, un composé extrêmement inflammable	4
c) Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène	5
d) Réaction avec le chlore	6
e) Particularité de l'hydrogène cryogénique	6
III Génération accidentelle d'hydrogène	7
a) Corrosion des aciers	7
b) Réactions eau ou acide / métal	7
c) Formation de gaz à l'eau	8
d) Réactions impliquant des hydrures	8
IV Causes d'accidents et facteur organisationnel	9
Bibliographie	11
Sélection d'accidents français cités dans le texte	12

Souvent présenté comme l'énergie du futur du fait de son important potentiel énergétique et de sa combustion non émettrice de gaz à effet de serre, le dihydrogène (H_2) suscite espoir... et crainte.

Dans la mémoire collective, l'hydrogène est souvent synonyme de danger notamment depuis la catastrophe du Hindenburg, le 6 mai 1937. Ce jour-là, le Zeppelin gonflé avec 200 000 m³ de H_2 s'embrase en moins d'une minute et cause la mort de 35 des 97 passagers qui, pris de panique, ont sauté de l'engin. Si l'origine de l'ignition reste inconnue, la combustion combinée de l'hydrogène et du revêtement de l'enveloppe (butyrate, oxydes de fer et d'aluminium) est en cause. Cela provoquera une telle peur de l'hydrogène, appelée « syndrome du Hindenburg », que le gaz de ville distribué à cette époque à partir des cokeries et constitué à 96 % de H_2 sera appelé « gaz à l'eau » pour ne pas handicaper son exploitation commerciale !

Face à ces peurs, l'analyse objective des risques liés à l'hydrogène est la meilleure des réponses pour définir les mesures préventives et protectrices à mettre en oeuvre pour limiter l'occurrence des accidents ou tout au moins les conséquences dommageables.

C'est l'objectif de cette synthèse qui se base sur l'analyse de 215¹ accidents répertoriés dans la base de données ARIA, impliquant de l'hydrogène et survenus avant le 1^{er} juillet 2007². Compte tenu des données disponibles, cette synthèse, qui n'a pas vocation à donner de véritables éléments statistiques, permet néanmoins de tirer des enseignements sur les risques liés à l'hydrogène à partir d'indicateurs chiffrés propres à l'accidentologie.



¹ Les numéros ARIA inclus dans le corps du texte correspondent à une sélection non exhaustive d'accidents illustrant les propos de ce document. Les résumés des accidents dont le numéro ARIA est souligné dans le corps du texte sont repris à la fin de ce document ou synthétisés dans les encadrés. La liste complète des résumés des 215 événements dont 92 à l'étrangers utilisés pour cette étude est disponible sur www.aria.developpement-durable.gouv.fr, dans la rubrique « Synthèses et enseignements ».

² La collecte des informations est organisée depuis le 1^{er} janvier 1992, date à laquelle la base de données ARIA a été mise en place, néanmoins quelques événements antérieurs ont pu également être enregistrés en fonction des informations disponibles.

a) Les types d'accidents et leurs conséquences

L'une des spécificités des accidents impliquant de l'hydrogène est la gravité de leurs conséquences comme le montre le tableau ci-après.

Conséquences	Sur échantillon de 213 cas dont les conséquences sont connues	
	Nombre de cas	%
Morts	25	12
Blessés graves	28	13
Bléssés (y compris grave)	70	33
Dommages matériels internes	183	86
Dommages matériels externes	17	8
Pertes d'exploitation internes	89	42
Population évacuée	8	3,8

Ainsi, 25 accidents mortels impliquant de l'hydrogène, dont 5 survenus en France (ARIA 162, 170, 176, 3512, et 7956) sont répertoriés dans ARIA, soit 12 % de l'échantillon étudié. Ces accidents sont à l'origine du décès de 80 personnes, dont 9 en France.

Les accidents avec blessés graves ou non représentent respectivement 13 et 33 % de l'échantillon étudié.

Notons cependant que les conséquences humaines des accidents impliquant de l'hydrogène concernent essentiellement les employés des sites accidentés, les personnels de secours et le public n'étant que plus rarement atteints. Ainsi, tous les accidents mortels pour lesquels la qualité des personnes décédées est connue concernent des employés.

Ces faits sont liés à la typologie des accidents impliquant de l'hydrogène, ainsi qu'à la cinétique rapide des phénomènes en jeu : **84 % des événements étudiés sont des incendies et/ou explosions**. Les 16 % restants concernent des fuites d'H₂ non enflammées, des emballements de réaction sans explosion ou des phénomènes de corrosion détectés avant accident.

b) Les principales activités concernées

Le tableau suivant indique les principaux secteurs d'activité concernés par les accidents impliquant de l'hydrogène.

Activités	Sur échantillon de 215 cas	
	Nombre de cas	%
Chimie	84	39
Raffinage / pétrochimie*	47	22
Transport, conditionnement et stockage	35	16
Métallurgie / travail des métaux	17	7,9
Traitement des déchets / récupération	8	3,7
Industrie nucléaire	5	2,3

* hors transport, conditionnement et stockage

Deux types d'activités sont à distinguer :

- celles dans lesquelles l'hydrogène est produit ou utilisé : chimie, raffinage, transport, conditionnement, industrie nucléaire.
- celles où l'hydrogène est généré accidentellement : métallurgie et travail des métaux, assainissement, traitement des déchets, récupération.

A Saint-Fons (69), en 1988, des travaux de meulage sont menés sur un réservoir ayant contenu de l'acide sulfurique. Toutes les procédures travaux sont correctement effectuées. Toutefois, une déflagration se produit à l'intérieur du réservoir au début des travaux. Un mort et 2 blessés graves sont à déplorer. Le réservoir est partiellement détruit. Cette explosion est due à la présence d'hydrogène (100 g) dans une zone morte où aucune mesure n'a été faite. L'hydrogène provient de la corrosion du fer du réservoir par l'acide sulfurique. (ARIA 169)

II. PROPRIETES DU DIHYDROGENE ET RISQUES ASSOCIES

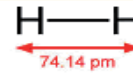
Le dihydrogène est gazeux à température et pression ambiante. Indétectable pour les sens humains (inodore, incolore), non toxique, l'H₂ n'est présent qu'à l'état de trace dans l'atmosphère.

Au XVIII^{ème} siècle, Lavoisier propose de nommer ce gaz préalablement appelé « air inflammable » par Cavendish, « hydrogène » soit littéralement « qui engendre de l'eau » en référence au produit de sa combustion.

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'hydrogène entraînent des risques particuliers détaillés après ; il s'agit notamment de :

- sa faible masse molaire et sa petite taille qui le rendent prompt à fuir,
- son extrême inflammabilité et sa faible énergie d'inflammation,
- sa capacité à fragiliser les propriétés mécaniques des métaux et des alliages,
- ses réactions violentes avec certains composés, compte tenu de son caractère réducteur.

Dihydrogène



Formule Brute	H ₂
Masse molaire	2,016 g/mol
Masse vol. du gaz (20°C/1 atm)	0,08342 kg/Nm ³
Solubilité dans l'eau (vol/vol à 15,6°C)	0,019
Température d'ébullition (1 atm)	-252,8 °C
Masse vol. du liquide au point d'ébullition	70,96 kg/m ³

Source : IRH, Université du Québec

a) L'hydrogène, un composé léger

L'hydrogène est le plus petit des atomes et, sous forme diatomique, le plus léger des gaz. A l'état liquide ou gazeux, l'H₂ est **particulièrement sujet aux fuites** à cause de sa basse viscosité et de sa faible masse moléculaire ; du seul fait de sa faible viscosité, le taux de fuite de l'hydrogène liquide est notamment 50 fois supérieur à l'eau, et 10 fois supérieur à l'azote liquide [1].

Sous forme gazeuse, sa viscosité à température ambiante est également la plus faible de toutes celles des autres gaz ; il traverse ainsi aisément les parois poreuses et fuit très facilement par les moindres interstices. Il peut donc s'échapper d'un appareil ou d'un circuit qui serait étanche vis-à-vis de l'air ou d'un autre gaz (ARIA 7518).

De ce fait, les points faibles des installations à **surveiller** sont naturellement les **vannes d'isolement** (ARIA 170 et 176), les **organes de raccordement et les joints associés** (ARIA 7518, 19490, 23140, 26429, 26619, 30720, 31715, et 32147) avec une considération particulière à accorder au **mode de serrage de ces équipements** (ARIA 26616, 26617, 32174, 32147, 32817 et 32796).

b) L'hydrogène, un composé extrêmement inflammable

L'hydrogène est classé parmi les composés « extrêmement inflammables », comme le montrent ses propriétés comparées à celles du méthane et de l'essence dans le tableau ci-après :

Propriétés		Hydrogène	Méthane	Essence
Plage d'inflammabilité dans l'air	(vol. %)	4 - 75	5,3 - 15	1,0 - 7,6
Plage de détonabilité dans l'air	(Vol. %)	13 - 65	6,3 - 13,5	1,1 - 3,3
Energie minimale d'inflammation dans l'air	(mJ)	0,02	0,29	0,24
Chaleur de combustion	(kJ/g)	120	50	44,5
Température d'auto-inflammation	(°C)	585	540	228 - 501
Température de flamme	(°C)	2 045	1 875	2 200
Energie théorique d'explosion	(kg TNT/m ³ _{gaz})	2,02	7,03	44,22
Coefficient de diffusion dans l'air	cm ² /s	0,61	0,16	0,05

Source : Hydrogen, the energy carrier, TÜV Bayern Group

Comme cela a déjà été dit, le **risque** principal lié à l'hydrogène est celui de **l'incendie ou de l'explosion** (84 % des accidents recensés), du fait de son **domaine d'inflammabilité très large** (de 4 à 75 % dans l'air, plus large encore dans des atmosphères enrichies en oxygène ou en chlore), ainsi que de sa **très faible énergie d'activation**.

Les sources d'ignition des nuages inflammables formés par l'hydrogène sont multiples dans l'accidentologie : point chaud (ARIA 169, 15339, 27273 et 30365), foudre (ARIA 343), origine électrique (ARIA 542 et 25112), étincelle mécanique (ARIA 10095) ou encore électricité statique (ARIA 6716).

II. PROPRIETES DU DIHYDROGENE ET RISQUES ASSOCIES

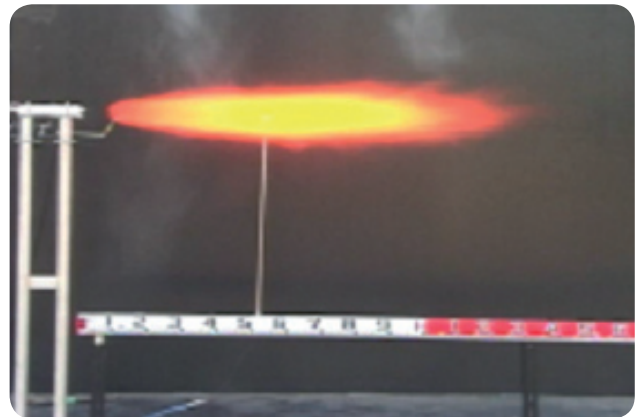
Si l'hydrogène parfaitement exempt de poussières s'enflamme difficilement en quittant une canalisation ou en s'échappant à l'air par un joint fuyard, une inflammation survient rapidement si des poussières sont entraînées dans le gaz [2], ce qui est souvent le cas en milieu industriel (ARIA 170, 1089, 4799, 26619, et 30720). L'inflammation peut aussi être provoquée par la présence de fines gouttelettes d'eau dans le gaz [2].

De plus, la flamme de combustion de l'hydrogène est extrêmement dangereuse car généralement peu visible (incolore hors présence d'impuretés (particules carbone...)). Dans certains cas, l'inflammation d'un nuage de gaz inflammable constitué d'hydrogène peut donner lieu à une **explosion sous le mode de la déflagration ou de la détonation** (ARIA [29864](#)). La plage théorique de détonation de l'hydrogène dans l'air s'étend de 13 à 65 % en volume, mais de nombreux autres paramètres influent sur le régime d'explosion : turbulence liée à la présence d'obstacles dans l'environnement...

Une **concentration en hydrogène localement élevée** (au-dessus de 4 % dans l'air), par exemple dans une zone morte ou au niveau supérieur d'une capacité, suffit à engendrer un risque, comme l'illustre l'explosion d'hydrogène lors de travaux réalisés sur un réservoir dans lequel des mesures d'explosimétrie préalables n'avaient pas permis de détecter la présence d'hydrogène accumulé en point haut du réservoir, dans un espace peu accessible pour un contrôle (ARIA [169](#)).

Cependant, le taux de diffusion élevé de l' H_2 gazeux dans l'air ($0,61 \text{ cm}^2/\text{s}$), 3,8 fois plus élevé que celui de l'air dans l'air peut aussi constituer un avantage en matière de sécurité. En effet, sa rapide dilution lors d'un rejet à l'atmosphère, réduit ainsi le risque d'explosion intrinsèque ; une expérimentation a montré que lors de l'épandage de 500 gallons ($1,89 \text{ m}^3$) d'hydrogène liquide, la diffusion permet d'obtenir une atmosphère non explosive après 1 min [1].

Aussi, faut-il **privilégier des systèmes en milieu non confiné et non encombré, de préférence en extérieur, avec une bonne ventilation**.



Jet enflammé d'hydrogène sous pression en laboratoire
Source : Research Core foer Explosion Safety, AIIST (D.R.)

c) Dégradation des métaux et alliages par l'hydrogène

La dégradation des métaux et alliages exposés de façon continue à l'hydrogène peut provoquer des fuites de substances ou des ruptures franches d'équipements. Deux modes de dégradation sont ainsi distingués pour les aciers : la fragilisation par l'hydrogène (FPH) et l'attaque par l'hydrogène.

D'un point de vue théorique, la compréhension des mécanismes de base de ces phénomènes reste complexe et encore incomplète. Sommairement, il s'agit de la diffusion d'hydrogène (atomique ou non selon les cas) dans les matériaux et notamment au niveau des cavités, joints de grains ou interfaces. La recombinaison des atomes (en H_2 dans le cas de la fragilisation et en méthane (CH_4) à température élevée dans le cas de l'attaque par l'hydrogène) exerce une pression dans la matrice qui endommage le matériau de manière irréversible. [8] [9]



Phénomène d'hydrogène blistering sur la paroi d'un réservoir.
Source : www.maverickinspection.com (D.R.)

La fragilisation par l'hydrogène recouvre plusieurs phénomènes :

- cloquage par l'hydrogène (hydrogen blistering) : absorption d'hydrogène atomique à la surface des matériaux généralement à faible résistance provoquant la formation de cloques (ARIA 324 et [33330](#)).
- fragilisation par l'hydrogène (hydrogen embrittlement) : absorption d'hydrogène atomique dans des matériaux à forte résistance provoquant la baisse de la ductilité du matériau et une augmentation des tensions internes (ARIA [437](#) et 14666).
- fissuration sous hydrogène (hydrogen induced cracking et hydrogen stress cracking) : forme de cloquage par l'hydrogène pouvant affecter l'intégrité du matériau, notamment en présence de contraintes (ARIA 2903, 7315 et [22229](#)).

II. PROPRIETES DU DIHYDROGENE ET RISQUES ASSOCIES

L'attaque par l'hydrogène à haute température (high-temperature hydrogen attack) conduit à une perte de résistance et de ductilité du matériau résultant de fissurations internes et de la décarburation du matériau dues à la réaction de l'hydrogène absorbé avec les carbures du matériau (ARIA 26621).

A noter que les deux modes de dégradation pré-cités dépendent d'un grand nombre de paramètres et notamment du matériau (état, composition, microstructure..), du milieu environnant (gazeux, aqueux, température...) et des conditions de sollicitations mécaniques (statique, dynamique, cyclique...). [8]

L'accidentologie montre que ce phénomène est fréquent au niveau des coudes des conduites ou en présence de contraintes spécifiques (ARIA 324, 11282, 13392, 20356, 21196, 22229 et 23175).

Différentes **mesures de prévention** peuvent être étudiées selon le type d'endommagement en cause : **choix des matériaux** (faible taux d'impuretés, alliages spécifiques tels que les alliages de l'aluminium, l'un des rares métaux peu sensibles aux attaques d'hydrogène...), **utilisation de revêtements, élimination des contraintes, réflexion sur la conception et l'agencement...**

d) Réaction avec le chlore

Le chlore réagit spontanément avec l'hydrogène selon la réaction $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2 HCl$; cette réaction, lente dans l'obscurité, est explosive en présence de lumière ou de chaleur (ARIA 17070). Elle peut aussi être initiée par l'énergie liée à l'écoulement turbulent du fluide contre les parois d'une canalisation (ARIA 26208). Dans le cas le plus défavorable, **la limite inférieure d'explosivité de l'hydrogène dans le chlore peut s'abaisser jusqu'à 3,1%** (ARIA 10316, 14987, 22101).

L'élévation de température qui suit l'explosion peut par ailleurs conduire à une **combustion chlore/métal** (ARIA 6511 et 6818), avec disparition de l'équipement (ARIA 26208). En effet, la température limite de tenue du matériau en présence de chlore s'élève à 100 °C pour le plomb, 120 °C pour l'acier doux, 150 °C pour l'acier inoxydable ou le tantale, 200 °C pour l'argent et le cuivre. C'est un paramètre dont il convient de tenir compte dans les installations d'électrolyse mettant en oeuvre à la fois du chlore et de l'hydrogène (ARIA 6444 et 30637).



ARIA 26028 - Disparition d'une section de canalisation par combustion fer/chlore.

e) Particularité de l'hydrogène cryogénique

L'hydrogène cryogénique est stocké sous forme liquéfiée à -253 °C (ARIA 2915). A cette température, beaucoup de matériaux deviennent fragiles ou friables. La conception des installations doit donc en tenir compte.

Par ailleurs, à cette température, la solidification de l'azote ou des gaz de l'air peut produire des colmatages de conduits et empêcher le fonctionnement d'organe ; la contamination de l'hydrogène liquide par l'oxygène ou l'air peut ainsi générer des explosions (ARIA 26618).

En Belgique, en 1992, une fuite de gaz de procédé (80% d'hydrogène, 14% de méthane, 1,8% de sulfure d'hydrogène, gaz C2, C3 et C4, sous 50 bar et 300°C) se produit dans une raffinerie au niveau d'un coude d'une canalisation de l'unité de désulfuration. Le nuage inflammable émis à l'atmosphère explose et provoque un incendie. La raffinerie est arrêtée, une grande partie des installations est détruite. La circulation sur les routes avoisinantes et l'ESCAUT est interrompue pendant 1 h. Le coude, déjà corrodé, avait été remplacé en 1989 et un suivi était mené régulièrement. L'enquête après l'accident montre qu'une fissure spontanée du coude de 90° sur la canalisation de 8" est à l'origine de la fuite. L'installation sera reconstruite en limitant l'utilisation de coude de 90°C et en diminuant la vitesse de transfert des gaz par augmentation du diamètre des canalisations. (ARIA 22229)

III. GENERATION ACCIDENTELLE D'HYDROGENE

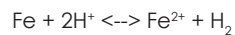
Dans 21 % des 215 accidents de l'échantillon étudié, soit 46 cas, l'hydrogène en cause est généré accidentellement. Cette situation est d'autant plus dangereuse, que souvent ce risque n'est pas pris en compte ou mal évalué et qu'aucune mesure n'est, en conséquence, mise en oeuvre pour y faire face.

Différents phénomènes peuvent générer de l'hydrogène ; l'accidentologie met notamment en évidence :

- la corrosion des aciers,
- les réactions eau / métal,
- la formation de gaz à l'eau,
- d'autres réactions chimiques mettant en jeux des hydrures.

a) Corrosion des aciers

Dans la base ARIA, 13 accidents ont pour cause identifiée une formation d'hydrogène due à la corrosion d'acier. Le fer et les principaux métaux usuels (zinc, aluminium) sont attaqués par les acides dilués avec dégagement d'hydrogène, selon la réaction :



Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres en présence de solutions aqueuses chargées en ions chlorure, bromure ou hypochlorite notamment. Au niveau des germes, un couple s'établit entre les zones discontinues qui constituent de petites anodes où le métal se dissout, et le reste de la surface où se produit la réaction cathodique avec production d'hydrogène.

Tous les types d'installation peuvent être concernés par ce phénomène : en premier lieu les réservoirs de stockage d'acide (ARIA 169, 22278, 27273 et 31082), mais également les capacités de rétention (ARIA 6346 et 24977), les réacteurs (ARIA 22101 et 23017), les canalisations de transport (ARIA 29864), les citernes de transports (ARIA 7192 et 9477)...

Le risque s'accroît notamment lors d'introduction d'eau dans un équipement contenant ou ayant contenu de l'acide concentré (dilution de l'acide), soit accidentellement (ARIA 31082), soit lors de lavages (ARIA 9477).

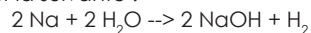
Comme déjà évoqué, une production même très faible d'hydrogène par ce mécanisme peut être suffisante pour provoquer un accident ; il suffit que la concentration en H₂ dépasse localement la limite d'inflammabilité, par exemple dans un bras mort ou en partie supérieure d'une capacité (ARIA 169).



b) Réactions eau ou acide / métal

L'échantillon étudié comprend 20 accidents résultant d'un contact eau / métal ou acide / métal.

Les métaux alcalins (lithium, sodium, potassium...) et dans une moindre mesure les métaux alcalino-terreux (magnésium, calcium...) réagissent plus ou moins violemment avec l'eau en formant de l'hydrogène qui peut ensuite s'enflammer ou exploser compte-tenu de l'exothermicité de la réaction (ARIA 14162, 15018, 15532, 18298, 28513, 30857 et 31605). Pour le sodium par exemple, la réaction en cause est la suivante :



Ces réactions sont encore plus vives lorsque le métal est à l'état divisé comme la poudre d'aluminium (ARIA 8966, 13017, 22518 et 25689) ou à température élevée. La plupart des métaux qui sont insensibles à l'action de l'eau à des températures inférieures à 100 °C, sont susceptibles de décomposer l'eau même très pure quand la température est suffisamment élevée, générant ainsi de l'hydrogène.

A titre d'exemple, la couche d'hydroxyde formée sur le magnésium au contact de l'eau ($\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$) protège de toute corrosion ultérieure du magnésium (passivation). En revanche, au dessus de 70°C, le magnésium décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène et formation de magnésie (MgO) et ce d'autant plus vite que la température est plus élevée [2] (ARIA 4525).

En Italie, en 1985, un réservoir d'acide sulfurique explose alors que 2 opérateurs effectuent des découpes à la flamme oxyacétylénique à proximité pour retirer des plaques fixées par des écrous. Ils sont tués par l'explosion. Le réservoir projeté à travers l'atelier détruit 2 autres stockages de H₂SO₄ dont le contenu se déverse dans une capacité de rétention. L'ignition d'hydrogène accumulé dans le réservoir par la flamme oxyacétylénique est à l'origine de l'explosion. Cet hydrogène est le produit de la corrosion de l'acier du réservoir par l'acide sulfurique due à un entretien insuffisant du parc de stockage. (ARIA 22278)

III. GENERATION ACCIDENTELLE D'HYDROGENE

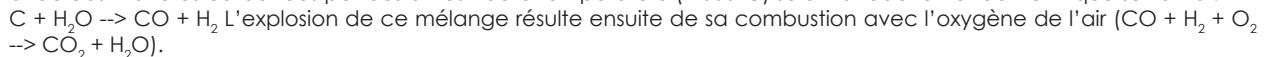
Ces phénomènes d'oxydo-réduction sont fréquents dans l'industrie métallurgique, lors de contacts eau / métal en fusion (ARIA 3512, 6390, 13182, 15083, 23317 et 23968) qui conduisent à des projections. On peut citer par exemple :

- H_2O liquide $\rightarrow H_2O$ gazeux : la vaporisation instantanée de l'eau provoque des projections de métal liquide ainsi qu'une onde de pression due à son expansion volumique.
- métal réducteur + $H_2O \rightarrow$ métal oxydé + H_2 (exemple avec l'aluminium : $2 Al + 3 H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3 H_2$) : la réaction d'oxydo-réduction génère de l'hydrogène qui peut brûler au fur et à mesure de sa production (ARIA 4525) ou peut provoquer une explosion très violente comparable par ses effets à celles de plusieurs kilogrammes de TNT (de l'ordre du kilogramme de TNT pour quelques centaines de millilitres d'eau réagissant avec l'aluminium en fusion [7]).

Ces réactions susceptibles de générer des explosions sont méconnues de certains exploitants. Ces risques méritent d'être évalués avec rigueur dès lors que des métaux alcalins ou alcalino-terreux ou du métal en fusion ou en poudre (aluminium, magnésium) sont impliqués afin de mettre en place des mesures de prévention et d'intervention adaptées : conception des installations permettant d'éviter toute introduction d'eau ou d'oxydant, formation des opérateurs.

c) Formation de gaz à l'eau

La formation de gaz à l'eau, mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone (CO), se produit lors du contact de l'eau avec des matières carbonées portées à très haute température (1 000°C) selon la réaction endothermique suivante :



Plusieurs cas de formation accidentelle de gaz à l'eau sont répertoriés dans la base de données (ARIA 20066, 27877, 29011...) ; ils concernent tous une intervention des pompiers avec arrosage de matières carbonées portées à très haute température (coke, charbon, copeaux de bois) du fait d'un incendie, entraînant la formation d'un mélange explosif d'hydrogène et de monoxyde de carbone. Ce phénomène parfois ignoré peut aussi survenir en cas d'apport d'humidité sur des feux couvants dans les silos, décharges ou simples capacités de stockage.

La connaissance de ce risque doit permettre de prévoir des moyens de lutte contre l'incendie adaptés aux matières en combustion en évitant notamment l'emploi d'eau (étouffement, recouvrement par des matériaux inertes...)

d) Réactions impliquant des hydrures

Les hydrures ($MxHy$) sont aujourd'hui utilisés comme mode de stockage d'hydrogène dans certaines piles à combustibles, preuve que ces composés constituent naturellement une « source » d'hydrogène et potentiellement un risque de rejet accidentel comme le montrent les 4 accidents recensés dans ARIA mettant en cause du borohydrure de sodium (ARIA 984, 5136, 24767 et 30679).

Ces composés très réducteurs utilisés dans l'industrie pharmaceutique, réagissent avec les oxydants (eau et humidité notamment) pour former de l'hydrogène. Généralement instables à température élevée, leur dégradation produit de l'hydrogène (ARIA 9841 et 30679).

L'accidentologie montre que les risques liés aux hydrures doivent également être pris en compte lors de la gestion des déchets chimiques (procédures, formation du personnel) ; dans 2 cas, l'accident ne survient pas lors de leur emploi mais après rejet dans les eaux usées ou dans les déchets (ARIA 24767 et 30679).

A Pessac (33), en 1995, une violente réaction se produit entre du métal en fusion et de l'eau après un contact accidentel au niveau d'une lingotière en sortie de four de fusion. Le mélange métal-vapeur est projeté. Cinq ouvriers sont brûlés, principalement aux membres supérieurs et à la tête, et sont hospitalisés. L'activité de fonderie est arrêtée, et une expertise judiciaire est demandée. Les dégâts matériels sont évalués à 2 MF (ARIA 6390).

A Champagnier (38), en 2005, une explosion se produit sur un pipeline transportant du chlore gazeux entre une plateforme chimique (producteur) et un fabricant d'élastomères (utilisateur). [...]

L'analyse de l'accident montre qu'une explosion H_2/Cl_2 en serait à l'origine, la formation de H_2 (20%) s'expliquant par la combinaison de plusieurs éléments : l'introduction accidentelle dans la conduite d'humidité lors d'une opération de maintenance ancienne a entraîné l'hydratation du chlorure ferrique présent. Le changement de phase cristalline du dépôt, attribué par l'exploitant, au chauffage excessif de la conduite (80 à 90 °C) a favorisé l'attaque de l'acier (par l'acide hypochloreux) et la formation de H_2 . Ce chauffage résulte d'une perte d'alimentation électrique d'un capteur de température suite à la rupture d'un câble sur le site de l'utilisateur lors de la manipulation mal maîtrisée d'une dalle de protection de l'ouvrage, 3 jours plus tôt.

En fait, la proportion d'hydrogène (20%) dégagée dans le chlore gazeux contenu dans la canalisation isolée à chaque extrémité, à faible pression (0,25 bar) au moment des faits constituait un mélange explosif qu'une très faible énergie d'initiation (de l'ordre de la dizaine de microjoules) suffisait à allumer.

L'exploitant nettoie l'intérieur de l'ouvrage (2,5 à 3 t de résidus minéraux et organiques extraits), et prévoit la mise en place de sondes de température tous les 500 m avec sécurités basse et haute, la révision et la sécurisation du traçage électrique, des contrôles endoscopiques réguliers... (ARIA 29864)

IV. CAUSES D'ACCIDENT ET FACTEUR ORGANISATIONNEL



Source : SDIS

ARIA 161 - Explosion dans une usine chimique à Auzouer-en-Touraine

Des **causes externes** sont tout ou partie responsables de 7 accidents de l'échantillon étudié. Il s'agit de :

- phénomènes météorologiques : foudre entraînant l'ignition de nuage ou le déclenchement d'installations (ARIA 343 et 11562) ou pluies à l'origine de contacts accidentels eau / métal (ARIA 14162 et 25689),
- défaut d'alimentation électrique des unités provoquant une mise en sécurité des installations (ARIA 15757),
- effet dominos « externe » par feux de forêt (ARIA 27877).

Comme déjà évoqué, les **défaillances matérielles** relevées dans l'accidentologie de l'hydrogène résultent principalement de :

- défaillances de joints, vannes etc. à l'origine de fuites (cf. II a « l'hydrogène, un composé léger »),
- problèmes de corrosion (cf. II c « endommagement des métaux et alliages »),
- défaillances d'automatismes ou d'instrumentations (ARIA 5136 – la défaillance d'un agitateur entraîne un emballement thermique, ARIA 10316 – l'encrassement d'une garde hydraulique provoque une accumulation d'hydrogène qui explosera, ARIA 17070 – la défaillance de la régulation de pH dans

une unité d'électrolyse est à l'origine d'une explosion, ARIA 22211 – Ouverture de soupape suivie d'une inflammation dues à la défaillance d'une mesure de pression, ARIA 33838 - Fuite enflammée d'hydrogène dans un atelier d'hydrogénation due à la défaillance de mesures de niveau...)

Plus de 70 % des accidents impliquant de l'hydrogène et dont les causes sont connues ont une origine organisationnelle ou humaine, seule ou associée à une défaillance matérielle.

Toutes les phases de la vie de l'installation sont concernées : conception (ARIA 6189, 21196 et 22249), étude de dangers (ARIA 26983), exploitation (ARIA 15018, 25494, et 32796), maintenance (ARIA 891, 8966, 20274 et 27273), modifications (ARIA 2903, 6189, 7315, 9841 et 22319), intervention (ARIA 3512, 14987, 20066, et 29011).

L'accidentologie de l'hydrogène met en évidence deux causes principales d'accidents liées au facteur organisationnel et humain : **les interventions pour maintenance ou entretien et les défauts de maîtrise de procédé.**

Sur les 25 accidents mortels recensés dans ARIA, 48 % se sont ainsi produits lors d'intervention de maintenance, ce chiffre s'élève à 100 % si l'on ne considère que les 5 cas survenus en France.

Parmi les accidents dont les causes sont liées à la **maintenance**, on trouve notamment des :

- interventions par point chaud sans vérification préalable suffisante de l'absence d'atmosphère explosive (ARIA 4501, 22278 et 27273);
- défauts ou mauvaises consignations des ouvrages en maintenance (ARIA 891, 22319, et 29864);
- lavages d'équipements sans analyse des risques suffisante (ARIA 7956, et 19461);
- interventions mal menées (défaut de montage de joint ou de serrage de boulonnerie...) entraînant des fuites d'hydrogène (ARIA 14779, 19490 et 32817),
- défaillances électriques ou d'automatismes faisant suite à des opérations de maintenance (ARIA 9541 et 19325).

Les **défauts de maîtrise de procédé** concernent quant à eux plus particulièrement :

- les installations d'électrolyse (ARIA 6444, 10316, 17070, 20351, 25777, et 30637)
- les emballements de réactions (ARIA 161, 5136, 7956, 9841 et 15140)
- les mauvaises gestions des déchets qui réagissant, forment de l'hydrogène susceptible d'exploser (ARIA 6759, 13017, 15532, 24767, 30679, et 32897).

La mise en place d'un **dispositif de gestion de la sécurité** performant doit permettre de réduire les risques liés à l'hydrogène, notamment grâce :

- à des procédures d'exploitation, de maintenance et d'intervention adaptées (ARIA 14987 et 22319), comprises et appliquées par les opérateurs (ARIA 14700 et 32796),
- à une maintenance préventive des équipements (ARIA 22249 et 22251),
- à la détection rapide des anomalies (ARIA 9541, 20274 et 22211),
- à la bonne formation des opérateurs (ARIA 161),
- au développement d'une culture élevée du risque dans l'établissement, compte tenu du fait qu'en présence d'hydrogène, le risque d'ignition est permanent (ARIA 30679).

Les risques liés à l'hydrogène concernent un très grand nombre d'activités qui emploient ou produisent de l'hydrogène : industrie chimique, pétrochimique, raffinage, industrie nucléaire, transport... mais aussi la métallurgie ou le traitement des métaux, la récupération et l'assainissement pour lesquels ces risques sont plus pernicieux, l'hydrogène étant alors souvent généré accidentellement .

Près de 20 % des accidents étudiés résultent de la formation accidentelle de H₂ par contact eau / métal en fusion, formation de gaz à l'eau, réaction impliquant des hydrures ou par corrosion des aciers. Ce dernier cas peut concerner nombre d'installation, notamment toutes celles utilisant des 'acides concentrés ; il peut en effet y avoir des dilutions accidentelles (par exemple à la suite d'une introduction d'eau, de lavage, d'une baisse progressive du titre...) susceptibles de générer de l'hydrogène. Une meilleure connaissance de ce type de réaction dangereuse par les exploitants concernés et les secours, peuvent limiter les risques correspondants.

Les propriétés de l'hydrogène – propension à fuir en raison de sa petite taille, mais aussi large domaine d'inflammabilité et très faible énergie d'ignition, faculté à détoner – le rendent particulièrement dangereux dans les espaces confinés ou semi-confinés (points hauts ou recoins des réservoirs, plafonds...) Ainsi, les accidents impliquant de l'hydrogène objet de cette synthèse, sont à 84 % des incendie et/ou des explosions, dont les conséquences notamment humaines sont souvent graves. La meilleure stratégie, adoptée notamment dans les ateliers de charge de batterie ou d'électrolyse, est de privilégier les milieux non confinés, non encombrés, en extérieur ou équipé d'une bonne ventilation.

Concernant l'origine des accidents impliquant de l'hydrogène, leur analyse montre que dans plus de 70 % des cas, le « facteur organisationnel et humain » joue un rôle prédominant dans les causes profondes de la survenue de ces accidents. Une vigilance permanente doit donc s'imposer au sein de l'entreprise, à tous les niveaux hiérarchiques - direction, encadrement, acteurs de terrain, sous-traitants – en gardant à l'esprit qu'en présence d'hydrogène, le risque d'ignition est permanent.

1 NASA GLENN RESEARCH CENTER

Glenn Safety Manuel, Chapter 6 – hydrogen, mars 2006.

2 INERIS – R. LODEL

Incendies et explosions de métaux en poudre, Rapport scientifique et technique, octobre 1992.

3 INRS – P. GROS

Projections explosives de métal liquide dans les fonderies d'aluminium – Causes et prévention, in « Cahiers de notes documentaires n°122 », 1^{er} trimestre 1986.

Incendies et explosions lors du travail des alliages d'aluminium et de métaux facilement oxydables, Mesures préventives, in « Cahiers de notes documentaires n°140 », 3^{ème} trimestre 1990.

4 INRS

Fonderies d'aluminium – Risques et prévention, juillet 1999.

5 L. MEDARD

Les explosifs occasionnels, Lavoisier TEC&DOC, 1987, Vol 2, Ch 31, p 809-821

6 INRS - J. LELEU

Réactions chimiques dangereuses, INRS ED697 – 1987

7 INERIS – S. EVANNO

Référentiels, guides de bonnes pratiques et modes de gestion du REX dans la prévention des projections explosives de métal en fusion. DRA-07-85166-17188A – version B, décembre 2007.

8 Code de construction des appareils à pression (CODAP – 2005 – SNCT publications) Annexe MA3 « comportement des aciers en présence d'hydrogène sous pression »

9 INERIS « résumé de connaissances sur l'hydrogène pour l'utilisation en tant que vecteur d'énergie alternatif » rapport DCE 07/85165- 15399A - dec 2007.

10 BARPI

- www.aria.developpement-durable.gouv.fr
- Pollution des eaux après une explosion dans une usine chimique à Auzouer-en-Touraine (37), le 8 juin 1988 – ARIA 161
- Incendie dans l'unité d'hydrogénation d'une usine chimique dans le land de Rhénanie-Westphalie (Allemagne), en 1997 – ARIA 14700
- Déflagration dans un réacteur sur un site de chimie fine, à Marans (17), le 3 septembre 2002 – ARIA 23017
- Fuite de chlore dans un atelier de liquéfaction d'une usine chimique, à Vieux-Thann (68), le 13 janvier 2004 – ARIA 26208
- Explosion d'un raffineur de copeaux de bois et incendie, à Corbenay (70), les 20 et 25 janvier 2005 - ARIA 28990 et 29011
- Explosion d'une canalisation de chlore à Champagnier (38), le 21 mai 2005 – ARIA 29864
- Explosion dans un bac d'acide sulfurique à Pierre-Bénite (69), le 26 novembre 2005 – ARIA 31082

SELECTION D'ACCIDENTS FRANCAIS CITES DANS LE TEXTE



L'échelle européenne des accidents industriels :

La cotation pour les 4 critères de l'échelle européenne est indiquée pour chacun des accidents. Elle permet de rendre compte de l'importance des accidents après leur analyse détaillée. L'échelle est fondée sur 18 paramètres regroupés en 4 indices :

Matières dangereuses relâchées		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(2 paramètres)
Conséquences humaines et sociales		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(7 paramètres)
Conséquences environnementales		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(5 paramètres)
Conséquences économiques		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	(4 paramètres)

Les informations permettant de déterminer le niveau élémentaire de chaque paramètre sont disponibles sur le site :

www.aria.developpement-durable.gouv.fr

dans la rubrique « Outils d'information / Echelle européenne des accidents ». Pour un accident donné, le niveau de chaque indice correspond au niveau le plus élevé atteint par l'un quelconque des paramètres qui le compose. Seuls certains de ces 18 paramètres, prévus pour couvrir la variété des conséquences susceptibles d'apparaître dans la diversité des événements possibles, sont généralement pertinents pour caractériser un accident.

ACCIDENTS



ARIA 161 - 08/06/1988 - 37 - AUZOUER-EN-TOURAIN

24.1G - Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base

Une explosion et un incendie se produisent la nuit dans une usine chimique lors de la fabrication d'un imperméabilisant à base d'huile de silicone et d'additifs.

Un opérateur débutant (engagé depuis 6 mois), récemment affecté à ce poste, est laissé sans encadrement vers 1 h pour s'occuper d'un procédé modifié en juin et mis en oeuvre pour la 2ème fois. Le mode opératoire ne précisant pas l'ordre d'introduction des réactifs, il charge 800 kg d'huile dans la cuve 1702 au 1er étage, met le réacteur en chauffe, descend au rdc pour pomper du réactif et aperçoit, en montant au 2ème pour remplir une cuve d'eau, une sorte de brouillard s'échappant de la cuve 1702. L'explosion qui se produit alors vers 3h résulte de la formation d'hydrogène généré par la décomposition de l'huile de silicone après l'ajout brutal et non contrôlé de l'alcoolate très basique. L'incendie qui s'en suit, ravage 500 t de substances chimiques (alcools surtout), se propage à une grande partie du site (7 000 m²) et crée un important nuage de fumées.

L'opérateur, projeté à 10 m, commotionné, souffre de graves brûlures et blessures. Pendant l'intervention, 2 pompiers sont blessés et 15 autres intoxiqués. En dépit des difficultés d'intervention rencontrées, les secours maîtrisent le sinistre en 4 h. Des analyses atmosphériques indiquent de faibles teneurs en CO et NOx. L'absence de dispositifs de rétention, des bras morts et un dysfonctionnement de la station d'épuration interne conduisent au déversement des eaux d'incendie (produits cyanurés, pentachlorophénols...) dans la Brenne. La Cisse et la Brenne (affluent) sont polluées sur 23 et 5 km éliminant toute trace de flore et de faune : destruction de 20 t de poissons, de mammifères aquatiques ou terrestres... Un indice phénol élevé est relevé dans la Loire : les captages sont arrêtés le 9/06 privant d'eau potable 200 000 habitants de Tours et de sa région, mais reprennent 3 j plus tard avec restriction pour l'alimentation humaine pendant 8 j. Un ravitaillement en eau potable est organisé pendant 10 j. Les dommages matériels et les pertes de production de l'entreprise sont de 45 MF et 8 MF.

Des peines d'emprisonnements avec sursis sont prononcées : 1 an pour le président de la société et 120 KF d'amende, 6 mois pour le chef d'établissement et 60 KF d'amende. Les intérêts à verser aux parties civiles sont de 800 KF.

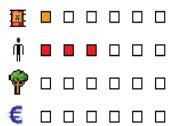
Cet accident résulte surtout d'une défaillance organisationnelle profonde (pas de politique de sécurité, procédures incomplètes...).



ARIA 169 - 09/08/1989 - 69 - SAINT-FONS

24.6L - Fabrication de produits chimiques à usage industriel

Des travaux de meulage doivent être menés sur un réservoir ayant contenu de l'acide sulfurique. Toutes les procédures travaux (neutralisation de boues restantes par du carbonate, mesures d'oxygénométrie-explosimétrie en divers endroits) sont correctement effectuées. Au début de l'opération, une déflagration se produit à l'intérieur du réservoir. Un mort et 2 blessés graves sont à déplorer. Le réservoir est partiellement détruit. Cette explosion est due à la présence d'hydrogène (100 g) dans une zone morte où aucune mesure n'a été faite. L'hydrogène provient de la corrosion du fer du réservoir par l'acide sulfurique.



ARIA 176 - 23/02/1989 - 76 - LE GRAND-QUEVILLY

24.1J - Fabrication de produits azotés et d'engrais

Dans une boucle de synthèse d'ammoniac, une fuite de gaz de synthèse (75 % H₂ et 25 % N₂ à 30 °C) a lieu sur une vanne d'isolement d'un dispositif de contrôle de niveau d'une capacité à 250 bars. Une explosion se produit alors que 2 ouvriers d'une entreprise extérieure interviennent. Ces derniers sont tués et un incendie se déclare sur l'installation. Aucune conséquence n'est à signaler à l'extérieur du site. Quatre autres interventions auraient été effectuées sur cette vanne en moins de 1 an sans réussir à stopper la fuite. Un suivi (fixations, boulons) avec enregistrement des interventions est effectué pour tous les équipements importants pour la sécurité. Une inspection générale portant sur la sous-traitance est organisée.



ARIA 437 - 01/10/1988 - 69 - SAINT-FONS

24.1G - Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base

A 6h10, un réservoir de 3 000 l d'hydrogène gazeux datant de 1939 (L=14 m, diam.=570 mm) explose à 135 b durant des hydrogénations sur un site chimique. Des opérateurs qui notent une explosion violente suivie d'une boule de feu rouge orangée, donnent l'alerte. L'atelier d'hydrogénation est arrêté en urgence. Un départ d'incendie est rapidement maîtrisé. En fosse enterrée ouverte avec toiture en fibrociment (L=16 m, l=5 m, prof.= 4 m), située à 20 m de la limite de propriété, la centrale d'H₂ mise en service en 1986 abritait 8 bouteilles forgées de 1 000 à 3 300 l en position horizontale sur supports métalliques, reliées par des canalisations avec vannes manuelles ; toutes les bouteilles se videront. La canalisation d'alimentation unique disposait d'une vanne pneumatique à fermeture par manque d'air commandée par un arrêt coup de poing ; son alimentation en air, sectionnée par un missile (l'un de 183 kg est projeté à 22 m, un autre de 33 kg à 145 m...) isole la centrale des unités sous pression d'H₂.

Il n'y a pas de victime. Des dommages matériels internes et externes sont observés jusqu'à 500 m dans l'axe du stockage, la majorité étant localisés dans un rayon de 350 m : bris de bardages et toitures en fibrociment des ateliers exposés, de vitres et de vitrines de magasin, déplacement de tuiles. A un moment moins favorable, cette explosion aurait pu occasionner des dommages corporels hors du site.

Une expertise conclue à une rupture différée (fatigue statique) du réservoir par fragilisation de l'acier sous l'effet de l'hydrogène. La bouteille recyclée avait été utilisée sur d'autres sites, notamment comme réserve d'azote. L'usine disposait de 2 centrales d'H₂ prévues pour couvrir les pointes de débit lors des différents cycles d'hydrogénation, la station de compression existante ne disposant pas d'un débit suffisant.

L'exploitation du réseau et de tous les réservoirs d'hydrogène sous pression (150 b) de l'usine est suspendue, au bénéfice d'une alimentation directe sous 35 b.



ARIA 7518 - 31/10/1995 - 76 - BOLBEC

24.4A - Fabrication de produits pharmaceutiques de base

Dans une usine de fabrication de produits pharmaceutiques, une explosion a lieu lors de la 1ère mise en service d'un réacteur d'hydrogénation durant un essai d'étanchéité des joints effectué sous atmosphère d'hydrogène à très haute pression. L'accident a pour origine la rupture de l'un des joints testés, suivie de l'auto inflammation de 30 l d'un mélange air/H₂. Souffrant de brûlures et de douleurs du système auditif liées aux surpressions, 5 employés proches du réacteur et qui procédaient à l'essai, sont hospitalisés ; 2 d'entre eux resteront hospitalisés plus de 48 h (bourdonnements aux oreilles). Les dommages matériels se limitent au périmètre immédiat du réacteur. Les détecteurs H₂ devant asservir à la fermeture la vanne d'alimentation d'H₂ n'étaient pas encore installés, mais cette absence n'a pas été critique (réaction rapide des employés). Les essais préalables réalisés sous azote étaient insuffisants.



ARIA 8966 - 02/02/1980 - 73 - HERMILLON

27.4D - Première transformation de l'aluminium

Dans une usine transformant de l'aluminium, un feu de poussières d'Al se déclare à 8h15 sur une vis sans fin alimentant un transporteur. Des travaux (enveloppe de la vis découpée au chalumeau) génèrent des battitures qui enflamment de la poussière sur le sol. La poussière d'Al incandescente entraînée par le vent se propage vers des tunnels d'atomisation, des égouts et un puits perdu. Cette poussière et l'hydrogène formé au contact de l'eau provoquent 4 explosions violentes. L'incendie gagne un stock de poudre d'Al en sacs et en fûts. Violent jusqu'à 12 h, il est maîtrisé vers 15 h. Les dommages internes sont importants (toits soufflés, cratère, ...). Des missiles sont retrouvés dans un rayon de 50 m. Il n'y a ni victime ni dommage sur l'environnement.



ARIA 9477 - 10/08/1977 - 69 - SAINT-FONS

24.1C - Fabrication de colorants et de pigments

Dans une usine chimique en arrêt saisonnier, un conteneur ayant été utilisé pour le transport d'oléums doit être rincé avant ferrailage. Lors de l'introduction d'eau, le réservoir est projeté contre un mur situé à 30 m et un brouillard sulfurique se forme. Trois employés sont blessés.

ACCIDENTS



ARIA 9841 - 02/09/1996 - 63 - VERTOLAYE

24.4A - Fabrication de produits pharmaceutiques de base

Dans une usine chimique, une violente explosion se produit au cours d'une synthèse en batch de chlorobenzorex à partir d'une solution aqueuse sodée de borohydrure de sodium contenu dans une nourrice sur chariot mobile. L'atelier est dévasté : le toit est soufflé, les parois légères sont déplacées, les conduites de solvants sont coupées par les projections mais le matériel de process n'est pas endommagé à l'exception de la nourrice détruite. Projeté contre des conteneurs par l'onde de choc, un opérateur, hors de l'atelier mais proche d'une porte, est blessé aux côtes, il sera hospitalisé pour une durée de 1 mois.

La mise en solution du borohydrure de sodium (44 kg de poudre pour 130 kg de solution) se fait 2 h avant la synthèse, dans une nourrice de 630 L fermée et agitée ; la dissolution se faisant difficilement, le mode opératoire avait été modifié depuis peu, un réchauffement de la solution étant désormais réalisé par ruissellement d'eau chaude (45-55°C). A 14h10, le réacteur est placé sous circulation d'azote (N₂) puis est relié à la nourrice dont le chauffage est stoppé. A 14h15, le piquage d'arrivée d'azote sur la nourrice est connecté au flexible d'alimentation. A 14h20, le transfert de N₂ vers la nourrice débute et les vannes d'alimentation du réacteur et de fond de nourrice sont partiellement ouvertes (débit de 100 L/h - P(N₂) = 2,8 bar). A 14h40, le flexible d'azote équipant la nourrice est brusquement arraché, une fuite de gaz s'échappant par l'ouverture ainsi créée. L'atelier est évacué des personnels non essentiels et une équipe d'intervention installe une vanne sur le piquage pour stopper la fuite. Les intervenants tentent alors de décompresser la nourrice dans le réacteur ; pour cela ils ouvrent au maximum la vanne du réacteur et tentent d'ouvrir la vanne de la nourrice dont l'accès est difficile. A ce moment, le trou d'homme de la nourrice cède quelques secondes avant que celle-ci n'explose.

Les investigations poussées réalisées après l'accident montreront qu'une décomposition thermique du borohydrure de sodium initiée par une température de stockage trop élevée (50°C dû au ruissellement d'eau chaude) en est à l'origine. Le maintien de la température de 50°C a stabilisé la vitesse de décomposition de telle façon que la faible quantité d'hydrogène formée pouvait s'échapper par les fuites de la nourrice. Lorsque le chauffage a été arrêté, le système a évolué de façon autonome : la température a augmenté sous l'effet de la chaleur de décomposition tout comme la pression, provoquant l'explosion thermique. La trappe de visite s'est ouverte sous une pression de 15 à 20 bar puis la nourrice s'est déchirée. La dépressurisation de l'hydrogène sous forme d'onde de choc a causé les dommages constatés sur l'atelier.

Enfin, une mauvaise connaissance des propriétés de l'hydrure et l'absence d'analyse critique des procédés par l'application des procédures de modification et la prise en compte des incidents de production est également en cause.



ARIA 14987 - 11/09/1991 - 13 - MARTIGUES

24.1G - Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base

Sur un site de production de chlore, une explosion a lieu lors du démarrage d'une installation à la suite du colmatage d'une garde hydraulique par les produits d'extinction d'un feu qui s'était déclaré au niveau de l'évent du circuit d'évacuation d'hydrogène. Le colmatage a provoqué une montée en pression du collecteur d'hydrogène et le passage, à travers les diaphragmes, du gaz inflammable dans celui du chlore. Le mélange Cl₂ / H₂ a ensuite rejoint l'unité de dessiccation Cl₂ avant d'exploser. L'explosion aurait été initiée par une décharge d'électricité statique ou le rayonnement d'UV. Le POI est déclenché. Aucune victime n'est à déplorer mais les tours de dessiccation sont détruites et le collecteur chlore est endommagé. L'augmentation de la teneur en hydrogène du chlore avait été détectée par un analyseur en ligne 15 min avant l'explosion. L'accident met en évidence des moyens inappropriés d'extinction d'un feu d'hydrogène ou insuffisants en ce qui concerne la détection de surpressions dans le collecteur d'hydrogène et l'analyse de ce gaz dans le chlore, ainsi que des procédures de conduite inadéquates quant aux modalités d'intervention en cas de surpression d'H₂ ou de pollution du chlore par le gaz inflammable. Des mesures correctives sont mises en place : élimination des causes de montées en pression dans le collecteur H₂, renforcement et fiabilisation des détecteurs de surpression d'hydrogène et de présence de ce dernier dans le chlore, adaptation des procédures de conduite aux initiateurs (surpression d'H₂ et pollution du chlore par l'hydrogène).



ARIA 23317 - 15/10/2002 - 52 - BROUSSEVAL

27.5A - Fonderie de fonte

Dans une fonderie, lors du transfert d'une poche de fonte en fusion entre 2 bâtiments de production, l'engin de manutention bascule dans le canal des MOULINS. Une explosion se produit sous le pont situé à proximité. Des projections et l'effet de souffle endommagent les bâtiments voisins (fenêtres brisées, bardage et toiture partiellement soufflés, pont détruit). Quatorze personnes sont blessées dont 2 hospitalisées. L'explosion est due au contact du métal en fusion avec l'eau.



ARIA 25112 - 26/06/2003 - 38 - LE PONT-DE-CLAIX

24.1E - Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base

Deux incendies successifs se déclarent à quelques minutes d'intervalle au niveau de 4 cellules (1 isolée + 3 consécutives) dans la salle d'électrolyse d'une usine de production de chlore. Ces feux sont maîtrisés par les opérateurs grâce aux moyens anti-incendie proches. La présence simultanée d'hydrogène (H₂) et d'une étincelle due à un court-circuit est responsable des 2 accidents. Dans le 1er cas, la fuite d'H₂ résulte du débranchement manuel du raccordement caoutchouc-plastique au collecteur d'H₂ ; cette action objet d'une procédure est exécutée lorsque l'H₂ est de qualité insuffisante pour être collecté. Lors du 2ème incendie, un manchon percé par la corrosion est à l'origine de la fuite d'H₂. Plusieurs causes sont identifiées pour expliquer l'amarçage des court-circuits : isolants défectueux ou inadaptés (leurs caractéristiques n'ont pas été étudiées), non-étanchéité anode / cathode, rapprochement de l'anode et de la bride H₂ à la suite d'une modification de la sortie de l'H₂ et à une dérive de l'alignement des cellules. L'analyse des causes de l'accident et les actions correctives retenues sont présentées en CHSCT avant la reprise de l'exploitation : définition d'un isolant plus adapté, amélioration des diaphragmes du procédé pour limiter la présence de chlore dans l'hydrogène et éviter ainsi le débranchement du raccordement au collecteur, amélioration du contrôle qualité et de la surveillance par le chef d'équipe, rabotage des brides H₂ pour diminuer leur proximité avec l'anode, large diffusion des enseignements de l'accident au personnel, amélioration des procédures et consignes, réalisation d'un inventaire de toutes les anomalies d'isolement de l'ensemble des cellules...



ARIA 26208 - 13/01/2004 - 68 - VIEUX-THANN

24.1E - Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base

Lors de la phase de redémarrage de l'atelier d'électrolyse d'une usine chimique, une fuite de chlore (Cl₂) gazeux se produit sur une canalisation dans l'unité confinée de liquéfaction de chlore. Les opérateurs stoppent les installations et quittent les lieux. Le POI de l'établissement est déclenché, puis levé 1h30 plus tard. Selon l'exploitant, sur les centaines de kg de Cl₂ rejetées dans le bâtiment, seulement 3 kg ont été rejetés à l'atmosphère, le système de confinement dynamique qui débouche sur une tour de neutralisation ayant joué son rôle. Les détecteurs de Cl₂ signalent un dépassement du seuil de 5 ppm pendant 20 s en limite de site et durant 20 min à proximité du local. Cet accident n'a pas eu de conséquence identifiée sur l'environnement, les riverains ou le personnel de l'usine. Une fuite, liée à la disparition de la canalisation sur quelques dizaines de cm de long (canalisation véhiculant le chlore dit 'résiduaire' d'un séparateur gaz / liquide à l'unité de fabrication d'eau de Javel) est à l'origine de l'accident. Cette disparition est due à une combustion de l'acier de la conduite par le chlore, elle-même semble-t-il causée, selon l'exploitant, par la présence d'hydrogène (H₂) dans la canalisation, du fait d'un défaut de surveillance. La teneur en H₂ dans le chlore résiduaire qui doit rester inférieure à la LIE (4,6 %), est pilotée manuellement par le taux d'évaporation du chlore dans le séparateur gaz/liquide et surveillée par analyse. Lors de l'accident, un défaut de réaction de l'opérateur face à une élévation du taux d'H₂ a conduit au dépassement de la LIE qui a atteint une teneur de 6,7 %. Pour diminuer cette teneur, le taux d'évaporation de chlore a été augmenté provoquant ainsi une élévation de débit de chlore résiduaire, qui a probablement fourni la faible énergie suffisante à initier la combustion. La flamme, stabilisée à proximité d'une vanne et d'un débitmètre, a entraîné la combustion fer / chlore lorsque la température a atteint 130 °C. Pour diminuer la probabilité de renouvellement d'un tel accident, l'exploitant décide de renforcer la surveillance de la teneur en H₂ et de stopper l'atelier électrolyse dès que le taux d'H₂ dépasse 3,5 % dans le chlore résiduaire. Cette teneur sera par ailleurs garantie par la réalisation en continu d'un bilan matière sur le chlore naif.

ACCIDENTS



ARIA 26618 - 04/12/1991 - 27 - VERNON

35.3C - Construction de lanceurs et engins spatiaux

Le 4 décembre 1991, une combustion interne se produit dans un réservoir d'essai d'hydrogène (H₂) liquide sous haute pression de 12 m³ (700 kg de H₂ liquide), sur un site d'essai de matériels spatiaux. Les détecteurs ayant repéré l'anomalie, l'essai est stoppé. Aucune conséquence n'est à signaler. Le réservoir, mis en service en 1988, est associé à des réservoirs de stockage d'H₂ gazeux et d'oxygène (O₂) liquide. Il possède une structure à double enveloppe avec vide inter-parois. De structure multicouche, la paroi interne est en acier austénitique et d'une épaisseur totale de 157 mm. Sa pression maximale supportée est de 400 bar, sa pression d'utilisation de 250 bar.

En octobre 1990, une suspicion de pollution du réseau d'H₂ gazeux suite à une prise d'air en amont d'un compresseur, conduit à la vidange et l'assainissement (par injection d'hélium) du réservoir d'essai en juillet 1991.

Le 4 décembre 1991, un essai est effectué : le réservoir d'H₂ liquide est mis en pression par un dispositif de régulation (+ 250 bar en 30 sec). Alors que la pression dans le réservoir atteint 160 bar, un bruit de chute est perçu et les détecteurs enregistrent un saut de pression de 10 bar. Les variations importantes et rapides des paramètres mesurés (températures de paroi, pression, débit) entraînent l'arrêt de l'essai. La combustion d'un glaçon d'O₂ présent dans le bras mort de la conduite de vidange du réservoir est à l'origine de l'incident. Ce glaçon d'O₂ résulte de l'introduction régulière d'air du fait des impuretés nominalement présentes dans l'H₂ et de la pollution accidentelle du réseau en octobre 90, de la présence d'air dans le bras mort lors de l'assainissement de juillet 91 (l'hélium est moins dense que l'air), de la re-solidification de l'air lors du remplissage du réservoir en H₂ liquide. Ainsi, le bras mort était obstrué par un glaçon d'air piégeant un mélange air / H₂ dans la partie aval du bras mort.

Plusieurs foyers de combustion ont été localisés : en phase condensée, entre l'O₂ solide et l'H₂ gazeux, en phase peu dense, entre l'H₂ et l'O₂ gazeux. L'initiation de la combustion s'est sans doute effectuée par la friction des glaçons contre les parois et la compression adiabatique du mélange H₂/O₂ gazeux. La remise en service du réservoir s'effectuera après 4 mois d'arrêt, après investigation et mise en place d'une vanne de purge permettant le drainage régulier du bras mort et évitant ainsi l'accumulation de particules d'O₂.



ARIA 29864 - 21/05/2005 - 38 - CHAMPAGNIER

24.1E - Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base

Une explosion se produit sur un pipeline transportant du chlore gazeux entre une plate-forme chimique (producteur) et un fabricant d'élastomères (utilisateur).

La canalisation, construite en 1961 pour transporter de l'acide chlorhydrique (HCl), est exploitée depuis 1986 pour le transport de Cl₂ désoxygéné et séché. D'un diamètre de 200 mm et de 3 600 m de long, en acier peint, calorifugée et tracée sur la partie externe supérieure par un tube de chauffage par effet de peau, elle fonctionne à 4 bar relatifs et 30 °C. Depuis la veille, la production étant stoppée pour un arrêt de maintenance de 10 j, la pression dans le 'chloroduc' a été ramenée à 0,25 bar.

L'explosion se produit à 150 m du point de livraison, hors du site utilisateur. Sur 70 m de long, la canalisation rompue en 4 points porte des traces d'ondes de choc internes. Malgré de nombreuses projections de débris de canalisation dans un rayon de 150 m, aucune victime n'est à déplorer. La quantité de Cl₂ émise est estimée à 475 kg. Les dégâts relevés (rupture en hélice, onde de pression...) indiquent le caractère détonant de l'explosion. Les conséquences matérielles sont importantes sur les 4 autres canalisations (diam. 100 mm) du rack aérien : les 2 conduites d'azote (13 b, 2 à 3 000 m³/h) sont déformées mais ne présentent pas de fuite, leur pression est ramenée à 10 bar ; celle d'oxygène (10 b), aussi endommagée est vidangée ; la dernière, désaffectée, est sous N₂ à pression atmosphérique.

L'analyse de l'accident montre qu'une explosion H₂/Cl₂ en serait à l'origine, la formation de H₂ (20%) s'expliquant par la combinaison de plusieurs éléments : l'introduction accidentelle dans la conduite d'humidité lors d'une opération de maintenance ancienne a entraîné l'hydratation du chlorure ferrique présent. Le changement de phase cristalline du dépôt, attribué par l'exploitant, au chauffage excessif de la conduite (80 à 90 °C) a favorisé l'attaque de l'acier (par l'acide hypochloreux) et la formation de H₂. Ce chauffage résulte d'une perte d'alimentation électrique d'un capteur de température suite à la rupture d'un câble sur le site de l'utilisateur lors de la manipulation mal maîtrisée d'une dalle de protection de l'ouvrage, 3 jours plus tôt.

En fait, la proportion d'hydrogène (20%) dégagée dans le chlore gazeux contenu dans la canalisation isolée à chaque extrémité, à faible pression (0,25 bar) constituait un mélange explosif qu'une très faible énergie d'initiation (de l'ordre de la dizaine de microjoules) suffisait à allumer.

L'exploitant nettoie l'intérieur de l'ouvrage (2,5 à 3 t de résidus minéraux et organiques extraits), et prévoit la mise en place de sondes de température tous les 500 m avec sécurités basse et haute, la révision et la sécurisation du traçage électrique, des contrôles endoscopiques réguliers...



ARIA 31082 - 26/11/2005 - 69 - PIERRE-BENITE

24.1E - Fabrication d'autres produits chimiques inorganiques de base

Une explosion se produit sur un site chimique, provoquant l'ouverture partielle du dôme d'un bac de stockage d'acide sulfurique à 99,2 % (rempli à 300 t sur une capacité de 1500 t). L'ouverture s'est effectuée selon la circonférence du bac au niveau du raccord dôme/virole. Le POI est déclenché. Aucune émission ou écoulement n'est constaté, seules des fumerolles sont observées au droit de l'ouverture. Aucune conséquence humaine ou environnementale n'est relevée, les dégâts matériels sont limités aux seuls équipements situés au-dessus du bac (tuyauteries d'arrivée d'acide, ligne de respiration vers le sécheur, passerelle, ligne vapeur...). La présence d'hydrogène (quelques dizaines de grammes), généré par corrosion de l'acier du bac par de l'acide faible, serait à l'origine de l'explosion. L'accident fait suite à une série d'incidents sur l'unité de production de H₂SO₄ par absorption de SO₂ sur colonnes garnies : 2 perçages successifs des échangeurs thermiques eau/acide de la colonne de transfert, la veille de l'accident, ont entraîné l'envoi dans le bac de stockage d'acide à un titre de 85 % (1er incident), puis d'acide de titre pratiquement nul (2ème incident). Avant l'explosion, le bac contenait un mélange non homogène avec un titre plus faible en surface. C'est 1h15 après la mise en service de l'agitation du bac que l'explosion s'est produite, l'ignition de H₂ (qui nécessite une énergie très faible) étant probablement d'origine électrostatique. Les 2 perçages de l'échangeur thermique sont dus à un phénomène de corrosion par piqûre près des cordons de soudure du côté eau de refroidissement. La modification du traitement biocide anti-légionelles depuis 1 an aurait favorisé la corrosion par piqûre de l'installation : l'utilisation d'eau de Javel à la place du brome a fortement augmenté le pouvoir oxydant de l'eau et a donc fait chuter la température d'amorçage des piqûres de corrosion. La diminution des vitesses de passage de l'eau (due à la baisse d'activité de l'atelier sur une longue période), contribuant à l'augmentation de température du milieu, est un autre facteur aggravant à l'origine de l'accident. Les mesures prises concernent le traitement de l'eau (utilisation temporaire d'un biocide non oxydant et étude d'un traitement continu chlore-brome), la détection d'arrivée anormale d'eau dans le procédé (sonde de température alarmée, 2 fitrimètres), les procédures d'exploitation (interdiction d'envoi d'acide faible dans les stockages).



ARIA 33330 - 01/06/2005 - 76 - GONFREVILLE-L'ORCHER

23.2Z - Raffinage de pétrole

Les contrôles d'inspection effectués lors d'un grand arrêt du reformeur d'une raffinerie, utilisant notamment des contrôles par AUBT (Advance Ultrasonic Backscat-tering Technique) des tôles, des contrôles de soudure par TOFD (Time Of Flight Diffraction) et par magnétoscopie sur les calandres en acier faiblement allié à 0,5 % Mo, visent à la recherche d'attaque par hydrogène à chaud sur le train d'échange charge/effluent. Les premiers contrôles AUBT réalisés à partir de l'extérieur mettent en évidence des dégradations. Ces constatations sont confirmées à l'ouverture des équipements par l'apparition des blisters (cloques) en pleine tôle et des fissurations au niveau des soudures longitudinales. L'exploitant prévoit la construction et le remplacement en urgence des équipements corrodés par 4 calandres en acier 1,25 % Cr.

La tenue des aciers 0,5 % Mo à l'attaque par hydrogène à chaud a été progressivement remise en cause depuis les années 1970. Elle est actuellement considérée comme similaire à celle des aciers carbone non allés. Sur les unités anciennes, ces matériaux ont été choisis conformément aux courbes de Nelson en usage à l'époque de la construction mais ils sont potentiellement sensibles à l'attaque par hydrogène à chaud. Les équipements en 0,5 % Mo travaillant sous hydrogène doivent donc être identifiés et classés selon leur criticité, inspectés par AUBT et contrôle des soudures (TOFD, Magnétoscopie) pour rechercher des dégradations hydrogène et remplacés systématiquement pour les plus critiques en cas d'apparition de dégradations.

ACCIDENTS TECHNOLOGIQUES EN LIGNE

Sécurité et transparence sont deux exigences légitimes de notre société. Aussi, depuis juin 2001 le site www.aria.developpement-durable.gouv.fr du Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire propose-t-il aux professionnels et au public des enseignements tirés de l'analyse d'accidents technologiques. Les principales rubriques du site sont présentées en français et en anglais.

Sous les rubriques générales, l'internaute peut, par exemple, s'informer sur l'action de l'Etat, disposer de larges extraits de la base de données ARIA, découvrir la présentation de l'échelle européenne des accidents, prendre connaissance de l'indice relatif aux matières dangereuses relâchées pour compléter la « communication à chaud » en cas d'accident ou d'incident.

La description des accidents, matière première de toute démarche de retour d'expérience, constitue une part importante des ressources du site : déroulement de l'événement, conséquences, origines, circonstances, causes avérées ou présumées, suites données et enseignements tirés.

Une centaine de fiches techniques détaillées et illustrées présente des accidents sélectionnés pour l'intérêt particulier de leurs enseignements. De nombreuses analyses par thème ou par secteur industriel sont également disponibles. La rubrique consacrée aux recommandations techniques développe différents thèmes : chimie fine, pyrotechnie, traitement de surface, silos, dépôts de pneumatiques, permis de feu, traitement des déchets, manutention...

Une recherche multicritères permet d'accéder à l'information sur des accidents survenus en France ou à l'étranger.

Le site www.aria.developpement-durable.gouv.fr s'enrichit continuellement. Actuellement, près de 32 000 accidents sont en ligne et de nouvelles analyses thématiques verront régulièrement le jour.

Les résumés des événements présentés sont disponibles sur le site :

www.aria.developpement-durable.gouv.fr

Bureau d'analyse des risques et pollutions industriels
2 rue Antoine Charial
69426 Lyon Cedex 03
Téléphone : 04 37 91 44 89

Service des risques technologiques
Direction générale de la Prévention des risques
Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement
Durable et de l'Aménagement du Territoire
Grande arche de la Défense - Paroi Nord
92055 La Défense cedex
Téléphone : 01 40 81 92 32

