

Des produits chimiques usuels mais pas sans risques

Acides, bases, puissants oxydants ou réducteurs... D'un usage banal aujourd'hui, mais très agressifs ou réactifs, ces produits ne sont pas sans danger. Leur stockage et utilisation en toute sécurité nécessitent donc des précautions minimales, malheureusement parfois oubliées ou négligées à défaut d'être tout simplement ignorées des utilisateurs.



Mélange accidentel de soude et acide nitrique ($\text{NaOH} + \text{HNO}_3$) dans une pâtisserie industrielle. ►

Des centaines d'accidents impliquant des produits chimiques courants ont eu lieu au sein d'activités industrielles ou commerciales variées (chimie, métallurgie, traitement des déchets, entrepôts, magasins...), mais aussi dans le secteur agricole, les ERP (piscines...) et... chez des particuliers. De nombreux accidents auraient pourtant pu être évités en

respectant quelques précautions élémentaires.

Un grand classique : les mélanges acides/bases

Parmi les produits de grande consommation, les acides nitrique, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique... ou la soude sont mis en cause dans de très nombreux accidents. Le contact avec ces produits

ou leur mélange peut entraîner des brûlures chimiques chez des personnes, des émissions gazeuses plus ou moins toxiques, des échauffements endommageant les capacités de stockage ou entraînant des projections.

En milieu industriel, beaucoup d'accidents sont liés à des erreurs de dépotage, des niveaux de cuves non vérifiés, des mauvais raccords,

des transvasements dans des cuves inadaptées ou contenant déjà une autre substance. De l'acide chlorhydrique (HCl) transféré dans une cuve d'acide nitrique forme de l'« eau régale » et un nuage corrosif/toxique qui corrode la cuve métallique et sa rétention en béton associée. Parfois méconnue, l'attaque de l'acier par l'acide nitrique est relevée dans deux des accidents étudiés. Des erreurs de manipulation et une formation insuffisante des opérateurs sont une nouvelle fois mise en évidence avec des mélanges de matières incompatibles.

Produits d'entretien, désinfectants, biocides, bactéricides, désodorisants...

Utilisés dans l'industrie agroalimentaire aux normes sanitaires sévères ou pour le traitement de l'eau (potable, piscines...), viennent ensuite les solutions de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée), l'hypochlorite de sodium (javel) et les dérivés du chlore (Cl₂) utilisables en granulés, pastilles ou poudre comme l'acide trichloroisocyanurique (ATCC) et le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa). Ces composés solides sont plus simples à stocker ou à mettre en œuvre que les bouteilles de chlore ou les mélanges acide/javel. Leur extrême réactivité impose cependant quelques précautions de bon sens pour les conserver et les utiliser au mieux, en évitant notamment tout contact accidentel avec l'eau ou l'humidité, des matières réductrices ou toute autre matière incompatible comme par exemple l'hypochlorite de calcium également utilisé pour ses propriétés désinfectantes...

De nombreuses émissions de chlore gazeux résultent de mélanges intempestifs javel/acide ou d'un contact accidentel du DCCNa avec de l'eau. Mettant souvent en cause des erreurs de dosage et de manipulation et des stockages inappropriés, ces événements peuvent entraîner des intoxications (y compris chez les particuliers) et une évacuation du public (ERP).

Manipulation, stockage et/ou conditionnement inadaptés

Ces matières peuvent être entreposées en grandes quantités (cuves, bidons, conteneurs...) sans pour autant et à tort être considérées comme très dangereuses. Les stocks sont alors gérés avec des conditions de sécurité amoindries et les produits manipulés sans précaution suffisante. Utilisé comme tabouret, un fût d'HCl se renverse et fuit, entraînant une évacuation du personnel! Intervenant en l'absence du personnel qualifié, un livreur renverse un conteneur d'HCl qui se perce. Une barre métallique tombe dans une cuve d'acide nitrique et un nuage toxique dérive hors de l'établissement. Enfin, le remplissage de cuves mal rincées est aussi une cause fréquente d'incidents.

« Gain de place » oblige, des zones de stockage compact rassemblent des produits incompatibles, voire les superposent dans une même cuvette de rétention. Parmi les accidents,

citons la rupture d'un rack supportant des conteneurs de produits incompatibles (acide sulfurique et nitrique). Réglementation et règles de l'art imposent ou recommandent pourtant de stocker ces substances en rétentions distinctes, étanches et bien identifiées! À défaut, une fuite peut effectivement avoir de graves conséquences, c'est le cas de cet accident où un mélange acide/cyanure tue un employé dans une usine de traitement de surface.

Enfin, l'évolution des produits avec le temps doit aussi faire l'objet d'une attention particulière, notamment les substances en solution dans un solvant ou contenant un stabilisant ou un inhibiteur en faible concentration. Couramment utilisée dans la fabrication de vernis, peintures ou explosifs, la nitrocellulose peut ainsi détoner et s'enflammer lorsqu'elle se retrouve à sec après avoir été stockée trop longtemps dans des conditions inappropriées (emballages non hermétiques, taux d'humidité non contrôlé, chaleur

Incendie de magasin de produits d'entretien de piscines suite au déversement d'un produit chloré dans une poubelle contenant d'autres substances incompatibles.





▲ Erreur de dépotage de chlorite de sodium dans un bac de chlorure ferrique.

excessive...). L'eau oxygénée suffisamment concentrée peut également conduire à une explosion par manque de stabilisant.

Traitement des effluents et des déchets

Cette phase ultime est génératrice d'accidents par mélanges plus ou moins bien « testés » de lots de

provenance diverse, connaissance insuffisante des caractéristiques physico-chimiques – variables par nature – des effluents et substances concernés... Une inflammation peut se produire ou une explosion brutale avec projections de matières ou plus simplement provoquer une montée en pression/température des réservoirs et leur débordement avec une pollution induite éventuelle du milieu naturel.

Ici aussi, toutes les activités humaines sont concernées, du particulier déversant des substances chimiques dans les égouts et générant une émission de gaz toxique jusqu'à l'accident industriel après vidange d'eaux de rinçage de bacs de décapage... ou l'abandon de rebuts de chaux vive en présence de lingettes humides...

Une fois périmés, les ATCC et DCCNa déjà évoqués, sensibles à l'eau et aux matières réductrices organiques ou minérales ne doivent pas être mélangés à d'autres déchets et mis en bennes (commerces...) en attente d'élimination.

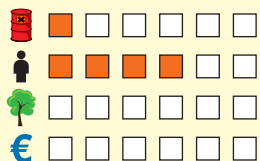
Coopératives, entrepôts et exploitations agricoles

Les matières impliquées sont des engrais, produits de traitements, farines animales et matières combustibles (foin, paille...). La prise en compte des risques liés à ces matières est ici aussi insuffisante : citernes d'engrais fuyardes et pollutions du milieu aquatique, absence de disconnecteur et pollution de réseaux d'eau potable... Plusieurs incendies mettent en cause des sacs de chaux vive stockés à proximité d'engrais ou utilisés pour caler un stock de foin ! Une protection insuffisante vis-à-vis de la pluie ou de l'humidité et un échauffement de la chaux au contact de l'eau (> 400 °C) sont évoqués à plusieurs reprises.

La gestion inadaptée d'un stock peut aggraver un accident, comme dans une coopérative agricole victime d'un départ de feu sur un stock de films plastiques et de palettes sur un parc. Le flux thermique émis déforme des fûts d'acide nitrique ou phosphorique proches, des engrais et des produits phytosanitaires. La

TROIS ACCIDENTS SIGNIFICATIFS

MÉLANGE TOXIQUE



19 juillet 2003, Ramatuelle (Var).

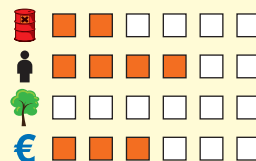
Dans un centre de vacances, une forte émission de chlore a lieu dans le local technique d'une piscine. En s'échappant par les gaines des conduits, le gaz envahit

des sanitaires situés à 25 m du local et intoxique une fillette. Hospitalisée gravement brûlée aux poumons, l'enfant décède 5 jours plus tard. Une dizaine d'autres vacanciers est également incommodée. Un employé chargé de l'entretien des installations a versé par erreur du « chlore choc stabilisé » contenant du dichloroisocyanurate de sodium déshydraté dans un bidon contenant du « chlore sec » en granulés à 68 % de chlore actif, dont 65 % sous forme d'hypochlorite de calcium.

La réaction entre ces deux produits incompatibles a provoqué des émanations de chlore.

Le parquet de Draguignan ouvre une information judiciaire pour homicide involontaire. L'aération du local est renforcée avec la mise en place de deux puissants extracteurs.

EXPLOSION D'UN STOCKAGE D'ENGRAIS



2 octobre 2003, Saint-Romain-en-Jarez (Loire).

Les pompiers luttent contre l'incendie d'un hangar de 1 000 m² d'un arboriculteur lorsqu'une très forte explosion souffle le bâtiment vers 17 h. La masse explosive impliquée est estimée

à 300-500 kg de TNT. Le bâtiment abritait notamment 3 à 5 t d'ammonitrates (engrais) en big-bags, 2 bouteilles de gaz et des chambres froides remplies de fruits. Le plan rouge est déclenché ; 23 personnes, dont 18 pompiers, sont blessées dont 9 grièvement. Des toitures et des voitures sont endommagées dans un rayon de 800 m. Un périmètre de sécurité de 300 à 400 m est établi, 94 habitants sont relogés. L'incendie émet une importante fumée noire. Le sinistre est maîtrisé vers 20 h. Plus de 100 personnes consultent la cellule psychologique mise en place à partir du 3 octobre. Le dispositif de surveillance est levé par les gendarmes 11 jours après l'explosion. Celle-ci correspondrait à la détonation d'une partie des 3 à 5 t d'ammonitrates présentes dans le hangar. Selon les experts, le plastique fondu des cagettes se serait répandu et mélangé



▲ Vapeurs nitreuses suite à l'introduction d'acide nitrique (HNO_3) dans une cuve en acier noir (incompatibilité contenant/contenu).



▲ Réaction chimique lors de la vidange d'un bain d'acides fluorhydrique et nitrique ($\text{HF} + \text{HNO}_3$) dans un camion-citerne conduisant à un déversement au sol.

chaleur entraîne aussi une décomposition des substances stockées et des émissions irritantes qui intoxiquent un pompier. Le milieu naturel est également pollué.

Dans ce registre aussi, le feu de hangar agricole et la très forte explosion blessent 23 intervenants à Saint Romain en Jarez en 2003. Le bâtiment soufflé abritait notamment 3 à 5 t d'ammonitrates en big-bags (voir encadré page 28).

Des exemples de suites... Mais ?

Produits incompatibles proches, conditions de stockage inadaptées (température, hygrométrie, durée...), incompatibilités entre contenants et contenus, erreurs de dépotage, de manipulation ou de dosage, propriétés chimiques mal connues... ?

Après l'accident de Saint Romain-en-Jarez, le contrôle des conditions de stockage des engrais à base de nitrate d'ammonium dans les exploitations agricoles et les coopératives est renforcé au niveau national.

Au-delà même des installations classées, la réglementation évolue constamment pour mieux protéger les utilisateurs lors de la mise en œuvre de produits chlorés. Des études, enquêtes, guides et articles techniques donnent également des informations et recommandations sur la nature, l'étiquetage, le transport, le stockage et l'utilisation de ces matières. Enfin, des mises en garde ont été diffusées aux consommateurs après plusieurs accidents graves.

L'Union des coopératives agricoles de l'Allier a pour sa part diffusé un dépliant pour « Prévenir les risques lors du stockage et de l'utilisation de la chaux ».

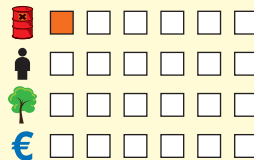
Il ne s'agit là que de quelques exemples, mais tous ces éléments semblent encore mal connus, la négligence restant à l'origine de la plupart des accidents répertoriés. ■

Véronique Pasquet

Chargée de recherche CNRS
Ministère du Développement durable
Bureau d'analyse des risques
et pollutions industriels (Barpi)

aux ammonitrates qui eux-mêmes auraient fondu sous l'effet de la chaleur. Ce mélange pourrait être un des facteurs d'instabilité à l'origine de l'explosion. La thèse la plus crédible concernant l'origine de l'incendie serait l'éclatement d'une ampoule laissée allumée (interrupteur identifié en position allumé). L'abondance de matières combustibles dans le hangar a permis la propagation et la généralisation rapide de l'incendie. Méconnaissant les dangers liés aux ammonitrates, l'exploitant n'a informé les secours de leur présence qu'à 20 h. Cependant, d'après les témoignages de pompiers, ils ne disposaient pas de note opérationnelle nationale les mettant en garde contre ces engrais. Suite à cet accident, le contrôle des conditions de stockage des engrais à base de nitrate d'ammonium dans les exploitations agricoles et les coopératives d'approvisionnement est renforcé au niveau national.

MÉLANGE D'ACIDES



15 juillet 2008, Seiches-sur-le-Loir (Maine-et-Loire). Lors d'une livraison dans une entreprise agroalimentaire, 1 850 l d'acide chlorhydrique sont versés accidentellement dans une cuve de 2500 l contenant de l'acide nitrique.

Une réaction exothermique se produit entre l'acide chlorhydrique et la cuve métallique qui perd son étanchéité.

La température atteignant 60 °C dans la cuve, l'acide nitrique attaque lui aussi le métal de la cuve. La réaction entre les 2 acides est à l'origine d'un dégagement gazeux toxique de dioxyde d'azote (gaz brun) et de chlore. L'acide s'écoule au sol et attaque également la rétention en béton. Les secours disposent des merlons de sable pour contenir le produit et les gendarmes mettent en place une déviation de la route D323. L'activité de l'entreprise est interrompue, les employés regagnant leur domicile.

Le produit menace de se propager au réseau d'assainissement de l'entreprise et aux cuves adjacentes contenant de la soude. Les bouches d'évacuation d'eaux pluviales et d'eaux usées du site sont bouchées par précaution. La solution acide épandue dans le bac de rétention est neutralisée à l'aide de chaux pour ramener le pH de 0,32 (T = 52 °C) à une valeur supérieure à 2,3 pour pompage et évacuation.

> Indices accidents



Matières dangereuses relâchées



Conséquences humaines et sociales



Conséquences environnementales



Conséquences économiques