

Rejet prolongé de mercaptans dans une usine chimique

21 janvier 2013

Rouen (Haute-Normandie)

France

Chimie lourde
Additifs
Mercaptans
Automatismes
Gestion des modifications
Décomposition

LES INSTALLATIONS CONCERNÉES

Le site :

L'usine fabrique depuis 1954 des additifs pour les huiles moteurs et autres fluides de transport, les lubrifiants industriels, ainsi que les carburants automobiles essence ou diesel. Elle emploie un peu plus de 300 personnes et occupe 14 ha dans une zone industrielle en rive gauche de Rouen. L'établissement classé Seveso seuil haut fait l'objet d'un plan de prévention des risques technologiques (PPRT).



Fig. 1 : Localisation et vue de l'usine dans la zone industrielle (Google Maps / Le Figaro)

Elle comprend différentes unités de production (Fig. 2) :

- d'additifs antioxydants : pentasulfure de phosphore (stockage 384 t) et di-alkyl dithiophosphates de zinc (50 000 t/an) ;
- d'additifs détergents (20 000 t/an) et dispersants (25 500 t/an) ;
- de calcium (3 000 t/an) ;

et des unités de conditionnement, de stockage et de livraison des additifs, ainsi que des installations annexes pour traiter les effluents aqueux ou gazeux et refroidir les équipements de production.



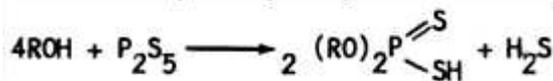
Fig. 2 : Principales installations de l'usine (exploitant)

L'unité impliquée :

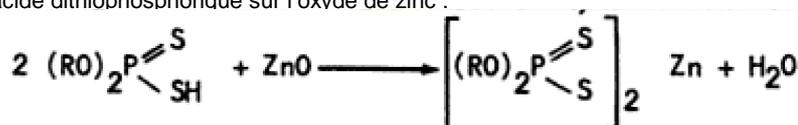
L'unité concernée est dédiée à la synthèse par batch du di-alkyl dithiophosphate de zinc (DATP ou ZDDP) à partir d'acide dithiophosphorique provenant d'une unité adjacente. Appartenant à la famille des dithiophosphates métalliques, découvert en 1936 et commercialisé depuis les années 1940, le DATP rencontre un succès commercial important en réunissant plusieurs propriétés très recherchées pour lubrifier les pièces mécaniques : anti-oxydantes, anti-corrosives, détergentes, anti-usures et anti-grippantes. Ce sel de zinc est ainsi devenu l'un des principaux additifs à hauteur de 3 à 12 % dans les huiles minérales lubrifiantes pour moteurs.

Le DATP est synthétisé par double décomposition :

1. Synthèse de l'acide dithiophosphorique à partir de pentasulfure de phosphore et d'un composé hydroxylé (alcool secondaire) sous atmosphère inerte et à une température de 100 °C :



2. Réaction de l'acide dithiophosphorique sur l'oxyde de zinc :



Le complexe obtenu est dissous dans un hydrocarbure (schéma => huile), séparé de la phase aqueuse par stripping (schéma => neutralisation) et filtré avant ajustement de sa composition par ajout d'hydrocarbures. L'ajustage est réalisé dans le bac T76 de 30 m³ équipé d'une ligne de recirculation du produit avec pompe et dispositif de prélèvement manuel. La stabilité réactionnelle de l'échantillon est contrôlée sur place par l'opérateur qui a réalisé le prélèvement. La conformité commerciale du produit est ensuite vérifiée dans le laboratoire de l'usine. Si ses spécifications ne sont pas conformes, le produit est pompé à nouveau vers le processus de filtration pour une nouvelle filtration. Le produit conforme est envoyé vers les bacs de stockage (bac T35) de l'unité avant distribution commerciale (Fig. 3).

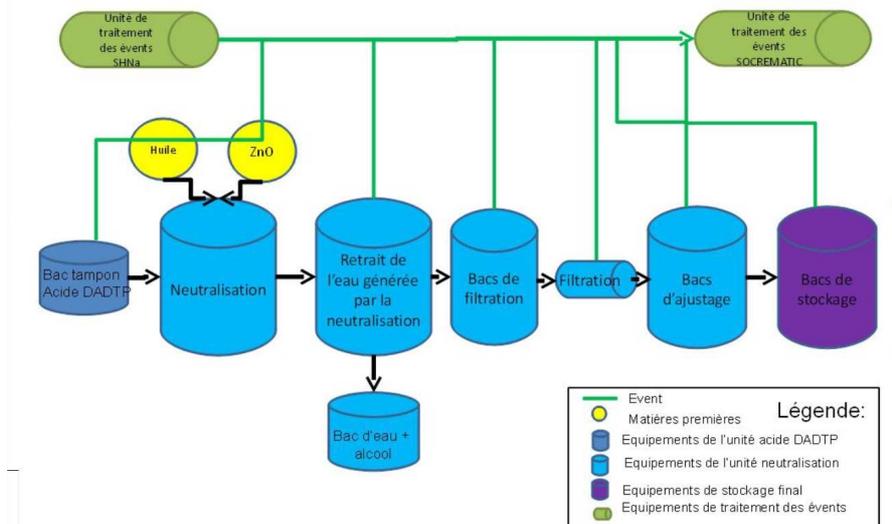


Fig. 3 : Partie finale du procédé de synthèse de DATP (DREAL Haute-Normandie)



Fig. 4 : Unité de traitement des gaz (Paris Normandie)

Tous les événements des équipements de formulation et de stockage sont reliés à un dispositif de captage des gaz (débit d'extraction de 500 m³/h) qui les dirige vers l'unité de traitement des effluents gazeux (Fig. 4) dans laquelle 3 colonnes lavent les gaz avec de l'eau sodée, seule ou en mélange avec de l'eau de Javel. L'une de ces colonnes permet aussi d'injecter du dioxyde de chlore (ClO₂) pour neutraliser par oxydoréduction les traces de mercaptans émis en cas de décomposition lors de la synthèse. L'unité est équipée en sortie de cheminée d'un analyseur continu (chromatographe en phase gazeuse avec détecteur de composés soufrés) qui mesure les traces d'hydrogène sulfuré (H2S / gaz très toxique et odorant) et de mercaptans (gaz très odorant et toxique à fortes concentrations) à l'émission et détecte d'éventuels dépassements des teneurs autorisées pour ces composés. Des mesures ponctuelles par tubes colorimétriques (type Draeger) peuvent aussi être réalisées.

Des employés formés à identifier les odeurs appelés « olfacteurs » peuvent patrouiller dans le voisinage pour évaluer plus précisément la gêne olfactive. Des détecteurs fixes d'H₂S implantés autour des unités de production déclenchent une alarme en cas de dépassement de certains seuils de concentration dans l'air (5 et 10 ppm). Enfin, des détecteurs portatifs disponibles en salle de contrôle complètent le dispositif.

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

Chronologie de l'accident :

Vendredi 18/01 : alors que le bac d'ajustage T76 est en cours de remplissage par un lot de produit sorti de filtration, l'automate de conduite de l'unité, détectant un niveau très haut dans l'un des bacs de stockage du DATP, arrête vers 14 h la pompe de recirculation. L'activation de cette sécurité instrumentée permet d'éviter le sur-remplissage accidentel des bacs de stockages, le circuit de transfert entre ces bacs et celui d'ajustage n'étant équipé que d'un jeu de vannes manuelles empêchant toute commande à distance. La pompe de recirculation ne peut alors plus être mise en service depuis la salle de contrôle, mais uniquement en mode manuel depuis un tableau de commande moteur abrité dans un local technique de l'unité. Voulant redémarrer la pompe à 16h44 pour filtrer à nouveau la solution, un opérateur se trompe et démarre l'agitateur du bac T76. De retour en salle de contrôle, il constate que la pompe est toujours à l'arrêt et revient pour la démarrer localement. Déclaré conforme vers 22h30, le lot nouvellement filtré est finalement transféré dans un bac de stockage grâce à cette même pompe, tandis que l'agitateur reste en fonctionnement dans le bac vide.

Week-end 19 et 20/01 : le bac T76 est rempli par un autre lot de 33 t de produit à 1h53. La pompe est mise en service à 2 reprises pour des prélèvements ; le produit est stable et conforme, mais la demande commerciale est faible et le lot reste dans le bac d'ajustage calorifugé. Les inspections visuelles lors des rondes dans l'unité ne détectent aucune anomalie.

Lundi 21/01 : l'analyseur de l'unité de traitement enregistre dans la nuit une hausse progressive des émissions d'H₂S et de mercaptans¹ à la cheminée (inférieures à 4,5 ppm). Des odeurs dans le bâtiment de l'unité alertent vers 8 h un opérateur qui effectue un prélèvement en démarrant la pompe. L'alarme de température haute dans le bac se déclenche peu après en salle de contrôle : la pompe est arrêtée et la température redescend. L'échantillon analysé révèle une décomposition dans le bac T76 et l'alerte est donnée.

Une 1^{ère} procédure d'inertage est lancée par ajout d'une solution aqueuse d'oxyde de zinc dans le bac et du dioxyde de chlore est injecté dans une colonne de lavage du dispositif de traitement des effluents gazeux. Une disjonction électrique, puis des difficultés de branchement du dispositif de mélange de la solution neutralisante retardent l'opération. Une 2^{ème} injection d'oxyde de zinc est lancée dans la foulée, mais la température du bac dépasse encore 100 °C. Celle-ci commence à diminuer vers 11h15, mais l'analyseur à la cheminée se met en défaut, révélant un abattage incomplet des mercaptans. De fortes odeurs ont envahi l'usine depuis 10 h. L'exploitant déclenche alors son Plan d'Opération Interne (POI) et informe l'inspection des IC vers 11h30. Dans l'après-midi, un essai pour abaisser la température par ajout de 5 t d'huile échoue à son tour, ainsi qu'un essai de neutralisation avec introduction progressive de 3 t de sulfonate de calcium dans le bac.

Mardi 22 et mercredi 23/01 : la préfecture déclenche le Plan Particulier d'Intervention (PPI) à 10h35 le mardi. Un nouveau protocole de traitement du produit est défini, puis validé par le préfet. Le mercredi vers 6 h, une nouvelle neutralisation est lancée avec un faible débit d'injection pour mieux contrôler la réaction exothermique, tout en limitant les risques d'emballement et d'émission de gaz toxiques au-dessus de 75 °C. Le bac utilisé à cet effet doit être refroidi en permanence. Le contenu du bac T76 est injecté par petites quantités dans une solution neutralisante (eau sodée / eau de javel) préparée dans l'un des bacs de stockage de l'unité (T35). Un intervalle de 30 min est respecté entre chaque transfert pour homogénéiser le mélange, limiter l'échauffement (réaction exothermique) et surveiller la réaction (Fig. 5). Toutes les vapeurs émises lors des transferts sont toujours dirigées vers des colonnes de lavage de gaz (installations fixes de l'usine pour les bacs T76 et T35, installations mobiles pour les événements des camions-citernes réceptionnant le produit neutralisé).

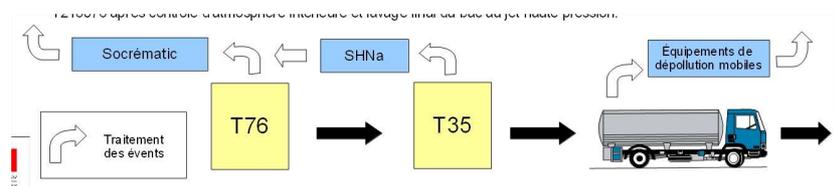


Fig. 5 : Neutralisation et traitement des gaz émis durant l'accident (DREAL)

Jeudi 24 et vendredi 25/01 : en début de matinée, 12 t du mélange ont été traitées et sont envoyées par camion dans un centre d'élimination de déchets dangereux. Deux nouvelles neutralisations de lots de 12 t de mélange s'achèvent le vendredi soir après vidange du bac T35 et transfert routier de son contenu.

¹ Composés organiques aromatiques également appelés « thiol » présentant un groupement sulfhydryle (-SH), comme le méthanthiol utilisé pour odoriser le gaz naturel en raison de son fort pouvoir olfactif à très faible concentration. L'isopropanethiol (ou isopropylmercaptan) impliqué dans l'accident a un seuil de détection olfactive inférieur à 1 ppb.

Du vendredi 25 au samedi 26/01 : dans la nuit, 5 t d'huile sont déversées dans le bac T76 pour dissoudre les produits instables restant au fond. Le bac est ensuite vidangé vers le bac T35 contenant un nouveau lot de solution neutralisante, puis le transfert routier est effectué vers 6 h. Vidange faite, un résidu pâteux² est observé sur les parois du bac et sur l'arbre de l'agitateur.

Du samedi 26 au dimanche 27/01 : le résidu pâteux provoquant encore d'importantes émissions gazeuses dans le bac T76, celui-ci est rempli de 25 t d'huile, et l'agitateur maintenu en service de manière à dissoudre progressivement le résidu encore présent. Parallèlement, le Préfet autorise le redémarrage des activités de conditionnement / expédition des produits finis relevant des autres unités.

Lundi 28 et mardi 29/01 : un autre solvant (éthylhexanol) est introduit pour mieux dissoudre les résidus solides dans le bac T76 et sur l'agitateur. Plusieurs colmatages du filtre de recirculation traduisent une certaine efficacité du solvant.

Du mercredi 30/01 au dimanche 3/02 : le protocole de dissolution des résidus se poursuit avec vidange dès saturation du mélange de nettoyage.

Du lundi 4 au mercredi 6/02 : le bac T76 est vidé du mélange de nettoyage. L'examen de son fond à l'endoscope montre un reliquat solide dans un recoin. Une nouvelle injection de solvant pur est réalisée. Un contrôle endoscopique à 23 h le lundi confirme la dissolution du produit après vidange du mélange dans une solution d'eau sodée et javel. La phase finale de nettoyage à l'eau sodée (dont une homogénéisation de 24) s'achève le mercredi vers 9 . Le bac est ouvert à 12 h, désodorisé et rincé à l'eau. La cellule de crise préfectorale et le PPI sont levés à 12h30. Le Préfet autorise la reprise d'activité de l'ensemble du site, excepté l'atelier concerné dont l'exploitation reste suspendue en application d'un arrêté de mesures d'urgence pris dès le 21 janvier.

Conséquences de l'accident :

La décomposition du DATP a généré plusieurs sous-produits toxiques ou inflammables dans le bac d'ajustage. Ses événements étant reliés au dispositif de traitement des gaz, tout ou partie de ces sous-produits ont été traités par les colonnes de lavage du système de traitement de l'usine (tab. 1).

Sous-produits issus de la décomposition du DATP	Estimation de la quantité produite dans le bac (kg)	Quantité maximale rejetée à la cheminée (kg)	Concentration moyenne à la cheminée / Nuit du 21 au 22/01 (ppm) (Estimation majorante ³)	Concentration max. dans l'environnement ⁴ (ppm)	Risques principaux
Mercaptans					
Isopropanethiol	430	214	2036	10	- Toxique par inhalation à forte concentration, seuil à 20 ppm pour 8 h d'exposition accidentelle et à 0,5 ppm en exposition professionnelle - Fortement odorant à très faible concentration : seuil olfactif < 1 ppb
Méthyl pentane thiol	115	58	356	1,8	
Hydrogène sulfuré					
	95	n.d	< 0,34 ⁵	/	- Toxique par inhalation, seuils à 372 ppm (effets létaux) et à 80 ppm (effets irréversibles) pour 1 h d'exposition - Odorant à faible concentration : seuil olfactif entre 20 et 100 ppb
Oléfines (alcènes)					
Propylène	2492	n.d ⁶	n.d	n.d	- Facilement inflammable - Irritant pour les yeux, la peau et les voies respiratoires - Toxique par inhalation à très forte concentration (> 5 000 ppm), seuil à 500 ppm en exposition professionnelle
Methyl-pentènes	554	n.d	n.d	n.d	
Composés sulfurés					
	17	< 10	< 10	n.d	Odorant à faible concentration : seuil olfactif entre 20 et 100 ppb, odeur de légumes en décomposition

Tab.1 : Quantités et concentrations évaluées des principaux sous-produits de décomposition du DATP durant l'accident dans l'hypothèse la plus pénalisante (exploitant / Ineris / DREAL)

Les performances de ce dispositif n'ont pas permis d'éliminer les mercaptans. Ces composés, au seuil de détection olfactive extrêmement bas (odeur de type décomposition organique) et toxiques à fortes concentrations, peuvent provoquer passagèrement des nausées, troubles digestifs, maux de têtes, irritations des yeux et de la gorge même à faible concentration.

Les mercaptans émis étaient des types C₃RSH et C₆RSH (isopropanethiol et 4-méthyl-2-pentanethiol principalement). Leur oxydation en présence des oléfines⁷ produites par la décomposition a aussi donné lieu à la formation de composés sulfurés (sulfures et di-sulfures). Ces mercaptans se sont dispersés dans l'atmosphère en fonction de la force et de l'intensité du vent qui ont changé à plusieurs reprises le jour puis le lendemain de l'accident. Le panache a atteint une

² Graisse agglomérée de type « beurre de cacahuète », estimée à 3 300 kg par l'exploitant et composée à 61 % de solides riches en soufre.
³ Avec l'hypothèse pénalisante d'un rejet maximal sur une durée minimale de l'ordre de 12h30.
⁴ Avec le plus faible coefficient de dilution observé lors de l'accident (200).
⁵ Hors pic de 4 ppm relevé le 21/01 entre 10h30 et 11 h.
⁶ En considérant l'efficacité du système de traitement des gaz de l'usine comme négligeable sur les oléfines et suivant les mêmes hypothèses que celles appliquées pour les composés sulfurés, la concentration maximale atteinte dans l'environnement n'aurait pas excédé une centaine de ppm (avec un maximum mesuré lors des jours suivants inférieur à 50 ppm).
⁷ Propène et methyl-pentènes principalement.

large zone géographique allant du sud de l'Angleterre à la région parisienne (Fig. 6), incommodant des dizaines de milliers de personnes et déclenchant parfois maux de têtes, nausées et vomissements passagers. Le suivi sanitaire de l'InVS sur la population proche de l'usine montre que l'accident a eu des répercussions faibles sur l'activité des services d'urgence de santé sur Rouen : moins de 20 consultations entre le 21 et le 22 janvier, dont 2 à domicile incluant une crise d'asthme traitée sans hospitalisation.

Les phases de neutralisation ont généré 270 t d'effluents liquides avec un pH basique, contenant 2,5 % en soufre pour la solution neutralisée et de plus faibles teneurs pour la solution de rinçage (le lot de DATP en contenait initialement 15 %) ; leur transport vers un centre d'élimination et leur incinération ont nécessité 17 rotations de camions-citernes et généré une émission équivalente à 192 t de CO₂. Aucune autre conséquence sur l'environnement n'a été notée.



Fig. 6 : Synthèse de la trajectoire du panache les 21, 22 et 23 janvier 2013 (La Croix)

La chronologie des effets à l'extérieur et des répercussions médiatiques de l'accident s'établit comme suit :

Lundi 21 janvier : l'exploitant reçoit les 1^{ères} plaintes du voisinage vers 10 h, déclenche son POI et informe les communes voisines, la préfecture et la DREAL. La préfecture diffuse 2 communiqués vers 13 h et 14h30 et intervient auprès des médias locaux (France Bleu, France 3). En parallèle, le système GALA⁸ informe les 33 mairies des communes se trouvant potentiellement sous le vent de l'usine (Fig. 7).

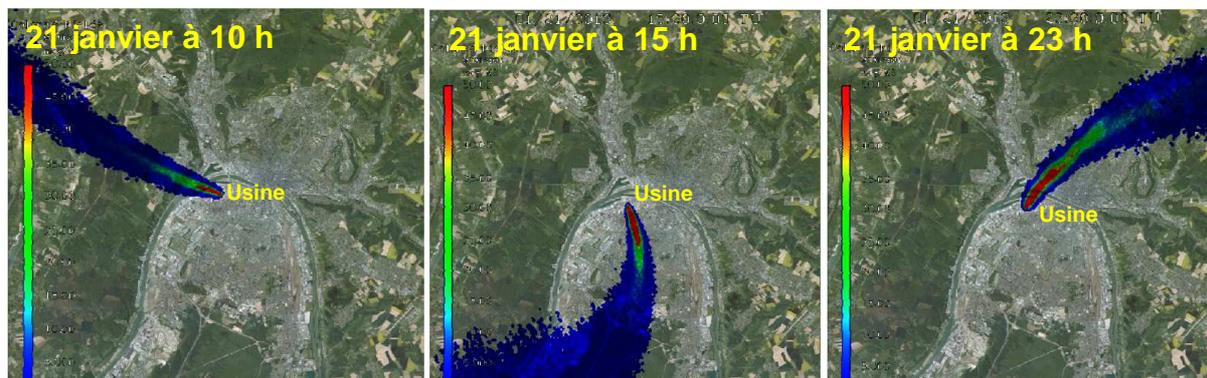


Fig. 7 : Modélisation de l'orientation du panache de perception olfactive dans le voisinage de l'usine le 21 janvier (Ineris)

Vers 15 h, le vent tourne et l'odeur se répand dans et aux alentours de Rouen, l'information commence à circuler dans les réseaux sociaux (Fig. 8).



Fig. 8 : Messages circulant sur les réseaux sociaux, les lundi 21 janvier après-midi et mardi 22 janvier matin (Tweeter)

De 17 h à minuit, les appels de personnes inquiètes se multiplient aux standards du SDIS, de la police / gendarmerie et du CHU de Rouen. Le standard du SDIS, qui réceptionne plus de 2 900 appels, est provisoirement saturé. Un communiqué de presse préfectoral est diffusé à 19 h. L'usine reçoit directement 70 appels de riverains.

Mardi 22 janvier : dans la nuit, le vent tourne à plusieurs reprises. L'odeur de mercaptan atteint d'abord la région parisienne, puis le sud de l'Angleterre (Fig. 6 et 9). Le standard des services de secours parisiens reçoit plus de 10 000 appels dans la matinée. Le ministère de l'Intérieur diffuse un 1^{er} communiqué de presse vers 5 h. En préfecture, le centre opérationnel départemental (COD) est activé à 7 h et la cellule d'information des populations (CIP) à 10 h. Le

⁸ Système local de télé-alerte prévenant automatiquement les mairies des communes menacées par un risque majeur (naturel, technologique...).

Préfet déclenche préventivement le Plan Particulier d'Intervention (PPI) à 10h35. La préfecture diffuse un communiqué de presse à 11h30.

La crise devient nationale et les cellules de crises des ministères de l'Intérieur, du Développement durable et de la Santé sont activées dès 14 h. Un match de football national prévu en soirée est reporté. La préfecture tient un point presse à 15h30. A 16h40, les 1^{ers} communiqués ministériels sont mis en ligne, ainsi que celui de l'exploitant. La préfecture tient une nouvelle conférence de presse à 17 h. La ministre de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie effectue une visite du site à 19 h.



Fig. 9 : Modélisation du panache de perception olfactive (en rouge) entre le 21 et le 22 janvier (Ineris)

Mercredi 23 janvier : les employés des sites voisins sont autorisés à reprendre leur travail. Le Préfet tient deux conférences de presse à 7 h, puis à 17 h (Fig. 10). L'usine actualise ses communiqués de presse sur son site Internet.



Fig. 10 : Succession de conférences de presse en préfecture et d'interviews des autorités dans les premiers jours de l'accident (Paris Normandie / France 3)

Judi 24 janvier : le Préfet fait le point de la situation lors de 2 conférences de presse à 11 h puis à 17h30.

Du vendredi 25 au mercredi 30 janvier : un point presse quotidien de la préfecture fait état de l'avancement du nettoyage du bac de neutralisation et de l'élimination des résidus.

Mercredi 6 février : un communiqué de presse annonce la fin des opérations de neutralisation et la levée du PPI.

Échelle européenne des accidents industriels :

En utilisant les règles de cotation des 18 paramètres de l'échelle officialisée en février 1994 par le Comité des Autorités Compétentes des Etats membres pour l'application de la directive « SEVESO » et compte-tenu des informations disponibles, l'accident peut être caractérisé par les 4 indices suivants :

Matières dangereuses relâchées		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences humaines et sociales		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences environnementales		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Conséquences économiques		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Les paramètres de ces indices et leur mode de cotation sont disponibles à l'adresse : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>.

L'indice « matières dangereuses relâchées » est coté à 1 en l'absence de rejet à l'air d'H₂S et seuls étant à considérer les 272 kg de mercaptans pour un seuil seveso (toxique) de 200 t.

L'indice « conséquences humaines et sociales » est coté à 3 en raison des moins de vingt consultations spécifiques effectuées par les services d'urgence de l'agglomération de Rouen auprès de particuliers présentant des symptômes de nausées, maux de tête et irritations des voies respiratoires supérieures.

L'indice « conséquences environnementales » n'est pas coté en raison de l'absence d'impacts sur l'environnement.

L'indice « conséquences économiques » est provisoirement coté à 2 en raison du coût des opérations de neutralisation / élimination et des pertes de production générées par l'arrêt de la production de DATP durant plusieurs mois et se poursuivant à la date de rédaction de la présente fiche.

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

Le point de départ de la séquence accidentelle est constitué par une erreur humaine. Le vendredi 18 janvier, l'opérateur de quart démarre par erreur l'agitateur du bac d'ajustage au lieu de la pompe de recirculation sur le tableau de commande, malgré un étiquetage et un mode de déclenchement différent (bouton poussoir pour l'agitateur et levier à tourner pour la pompe, cf. fig. 11). Il n'éteint pas ensuite l'agitateur en revenant dans l'unité pour démarrer la pompe après avoir noté sur le synoptique en salle de contrôle qu'elle n'était pas en service. Cet agitateur n'attirait pas spécialement l'attention des opérateurs du fait qu'il était théoriquement consigné depuis plusieurs années.



le tableau de commande du procédé avec : 1, la manette de la pompe ;
2, la manette de l'agitateur.

Fig. 11 : Vue du tableau de commande moteur du procédé impliqué dans l'accident (Groupe Préventive)

Par la suite, une erreur « collective » résidant dans la non-détection de la montée en température à temps pour empêcher la survenue de l'accident peut être soulevée. En effet, pendant le week-end, les opérateurs effectuant des rondes de surveillance ne remarquent pas l'agitateur en service, malgré le voyant allumé sur le tableau de commande et la visibilité qu'ils avaient sur l'axe de l'agitateur en rotation au sommet du bac (Fig. 12). Le dimanche 20 janvier, les opérateurs de quart en salle de contrôle ne s'inquiètent pas non plus d'une éventuelle montée en température progressive dans le bac. Depuis le vendredi, la pompe de recirculation du bac est arrêtée et la détection de température située dans la boucle de recirculation n'indique plus la température réellement atteinte dans le bac.

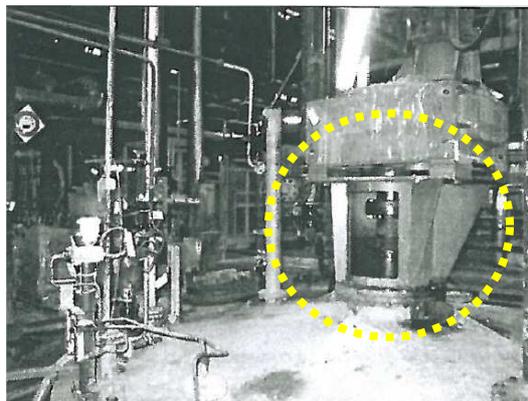


Fig. 12 : Moteur et axe de l'agitateur visibles en partie supérieure du bac d'ajustage T76 (exploitant)

Cet enchaînement, dans le contexte de production (produit restant dans le bac d'ajustage en raison d'une faible demande commerciale et arrivant avec une température normale de 94 °C) et de configuration de l'unité (bac calorifugé,

fonctionnement continu de l'agitateur chauffant le produit de 1 °C/h⁹ depuis la nuit de samedi) a initié une réaction de décomposition lente du DATP, la température dans le bac atteignant plus de 110 °C le lundi matin à 8 h.

Enfin, 2 éléments ont contribué à l'aggravation de ce phénomène accidentel :

- le retard pris pour préparer la 1^{ère} solution neutralisante le lundi matin à la suite des difficultés rencontrées pour démarrer le mélangeur mobile (qui résultent d'un manque d'entraînement) avec pour corollaire une solution mal mélangée ;
- les performances du système de traitement des gaz, bien dimensionné pour traiter l'H₂S émis, mais vite saturé quand les émissions de mercaptans sont devenues importantes¹⁰.

Au-delà de ces causes directes, l'analyse de l'accident met en évidence plusieurs causes profondes de nature organisationnelle :

- **Une analyse insuffisante des risques du procédé.** Le risque de décomposition du DATP stocké plusieurs jours aux alentours de 100 °C n'avait pas été identifié, alors que l'étude des dangers du site l'envisage pour des expositions plus courtes à des températures voisines de 120 à 130 °C. Une meilleure appréhension de l'importance de la mesure de température pour la sécurité du procédé aurait conduit l'exploitant à disposer de plusieurs points de mesure de température et non une seule mesure dans la ligne de recirculation du bac (disponible uniquement lors du fonctionnement de la pompe). En l'absence de tels dispositifs, les opérateurs n'ont constaté la montée en température dans le bac que le lundi matin à 7h50, quand la pompe a été mise en service à la suite de la détection d'odeurs suspectes dans l'unité, 3 minutes seulement avant que l'alarme de température haute du bac d'ajustage ne se déclenche. De plus, la prise en compte du risque d'échauffement dans le bac d'ajustage, notamment en raison de la présence d'un agitateur, aurait conduit au retrait de son calorifugeage qui n'était pas utile pour le procédé.

Centrée sur le risque d'émissions toxiques d'H₂S, l'analyse des risques de l'unité n'a par ailleurs pas suffisamment étudié le risque d'émission massive de mercaptans. Le dispositif de traitement des gaz n'était dimensionné que pour de faibles émissions de mercaptans et la chaîne de mesure des émissions à la cheminée n'était calibrée que pour la mesure de traces de mercaptans.

- **Une mauvaise gestion des modifications.** Contrairement à la pompe, l'agitateur n'était pas utilisé dans le procédé et son état de fonctionnement n'était pas reporté en salle de contrôle. Les opérateurs de l'unité ne disposaient pas d'instructions précises sur son état et son déclenchement manuel. Le bac d'ajustage, auparavant utilisé dans un autre procédé, avait été transféré dans l'unité DATP en 1997 sans analyse préalable de type « modification substantielle » qui aurait pu montrer la nécessité de supprimer l'agitateur ou, à défaut¹¹, de permettre aux opérateurs de connaître son état de fonctionnement. De plus, ces derniers n'étaient pas sensibilisés aux conséquences potentielles du fonctionnement de l'agitateur pour la sécurité du procédé. Pendant leur ronde, leur attention s'est donc portée sur l'inspection visuelle d'autres voyants et équipements dans le bâtiment, malgré le voyant allumé et l'axe de l'agitateur dont la rotation était pourtant visible au sommet du bac.
- **Un choix technique discutable** concernant la mesure retenue pour éviter le débordement des bacs de stockage. L'unité étant conduite à distance depuis la salle de contrôle, l'opérateur de quart n'a pas l'habitude d'actionner manuellement la pompe de recirculation du bac d'ajustage depuis le tableau de commande. C'est l'automate de conduite et de sécurité qui le fait normalement, mais le niveau très haut d'un bac de stockage avait entraîné depuis vendredi 14 h l'inactivation du démarrage à distance de la pompe pour des raisons de sécurité. En effet, un risque de débordement des bacs de stockage de DATP existait, la ligne de transfert depuis le bac d'ajustage n'étant pas condamnable à distance. Une sécurité « logicielle » indirecte (blocage de la pompe de recirculation / transfert) avait été choisie pour réduire ce risque plutôt qu'une sécurité « matérielle » directe avec installation de vannes de coupure automatiques en lieu et place des vannes manuelles.
- **Un contrôle insuffisant des opérations de maintenance.** Alors que la commande de démarrage de l'agitateur au tableau de commande avait été consignée en 2006 – il était en effet apparu qu'il influait sur la qualité du produit fini en générant des particules – des opérations de maintenance mal contrôlées sur le bac d'ajustage avaient conduit à sa déconsignation fortuite.
- **Un manque d'entraînement aux opérations de neutralisation.** En effet, lors de la préparation du mélange d'oxyde de zinc, une quantité trop importante de poudre ayant été introduite dans le mélangeur a conduit à faire disjoncter l'alimentation électrique de celui-ci. En débranchant alors précipitamment le connecteur de la prise, cette dernière a été arrachée par méconnaissance de ses spécificités, ce qui a empêché ensuite de s'en servir. Le mélange a été fait "à la main", ce qui a non seulement conduit à un retard dans la mise en œuvre, mais aussi à une homogénéité et une efficacité moindre.

⁹ Selon les modélisations thermodynamiques effectuées a posteriori par l'exploitant.

¹⁰ L'exploitant a évalué son rendement à 50 % maximum des mercaptans émis.

¹¹ La gestion de l'accident a montré que l'agitateur pouvait a contrario faciliter la neutralisation du DATP en décomposition dans le bac.

LES SUITES DONNÉES

L'inspection des installations classées, prévenue en milieu de journée le 21 janvier, s'est rendue sur les lieux le jour même et a proposé un arrêté de mesures d'urgence prescrivant l'arrêt de l'atelier de fabrication du DATP, son redémarrage étant conditionné à la mise en œuvre d'actions correctives résultant de l'analyse des causes de l'événement et de l'identification des équipements sur lesquels un événement similaire pourrait se reproduire.

En raison de l'incapacité de l'exploitant à résoudre le problème à partir des procédures prévues, conduisant notamment au déclenchement préventif du PPI le mardi 22 janvier au matin, 6 inspecteurs se sont relayés 24 h sur 24 sur le site (en plus d'une présence continue durant 10 jours en cellule de crise préfectorale et d'un relais permanent à la DREAL les 2 premiers jours) jusqu'à l'issue des opérations le 6 février. Chaque étape des opérations de neutralisation a ainsi fait l'objet de protocoles formalisés par l'exploitant, expertisés avec l'appui de l'INERIS, validés par le Préfet et dont le respect a été contrôlé sur place par l'inspection. Par ailleurs, cette dernière relayait sur le terrain l'encadrement des mesures des émissions réalisées à partir du 22 janvier au soir par l'INERIS à la suite de la saturation des moyens de mesure en continu prévus sur le site.

Postérieurement à cette crise, les suites données par les autorités compétentes ont principalement visé :

- la consolidation de l'impact environnemental principalement dans le but de valider les hypothèses d'évaluation des émissions par la réalisation d'une étude de dispersion recoupée avec la localisation de l'ensemble des plaintes enregistrées pendant la crise,
- la communication exhaustive des informations détenues par l'administration auprès des acteurs locaux concernés (notamment réunions de CLIC en mars et de CODERST en février et mai) et le partage du retour d'expérience en concertation avec les différents intervenants institutionnels (au niveau national avec notamment les associations de surveillance de la qualité de l'air, l'INERIS et le ministère du Développement durable pour améliorer les modalités d'intervention sur de tels événements, et à l'échelon local notamment avec les services préfectoraux, la DREAL, l'ARS et Air Normand pour améliorer les modalités de communication en situation accidentelle.

LES ENSEIGNEMENTS TIRÉS

L'exploitant retient plusieurs enseignements techniques et organisationnels :

Enseignements techniques conduisant principalement à :

- retirer le calorifuge du bac d'ajustage et disposer de moyens de refroidissement disponibles en 15 minutes sur les bacs et échangeurs de l'unité sans dispositif de refroidissement ;
- maintenir l'agitateur du bac d'ajustage pour homogénéiser le mélange du produit avec une solution neutralisante en cas de décomposition. Son activation en local ou à distance ne sera possible que par le biais d'un système automatisé activé par du personnel autorisé et uniquement en cas de décomposition du DATP ;
- après étude de fiabilité, moderniser le système de conduite et le séparer de l'automate dédié à la sécurité, en créant des synoptiques et des alarmes hiérarchisées et dédiées à la prévention du risque de décomposition avec suivi en continu des concentrations en H₂S et de mercaptans au niveau des équipements de production et à la cheminée ;
- fiabiliser l'alimentation électrique du mélangeur mobile et améliorer les dispositifs d'introduction du mélange neutralisant ;
- redimensionner le système de traitement des gaz de l'unité sur un scénario majorant d'émissions accidentelles pour traiter 100 % des mercaptans et des alcènes émis dans ce scénario et améliorer les performances de l'analyseur en ligne : plage de mesure étendue, mesure de la teneur totale en soufre, etc.

Enseignements de nature organisationnelle visant principalement à :

- modifier les procédures opérationnelles de l'unité sur la base du retour d'expérience tiré de l'accident, en particulier pour la surveillance du procédé en cas d'interruption de la fabrication, pour les modes de fonctionnement dégradés et procédures d'urgence ;
- ajuster la procédure de neutralisation en fonction des caractéristiques de la décomposition ;
- renforcer la formation et la sensibilisation du personnel aux risques de décomposition du DATP et aux procédures d'urgence, avec recyclage tous les 3 ans ;

- améliorer l'évaluation des risques de décomposition du DATP dans le processus de gestion du changement et analyser les risques liés à une décomposition dans les équipements réaffectés à l'unité DATP en 1997 : filtre presse, bacs de filtration et d'ajustage ;
- renforcer la fiabilité des dispositifs de sécurité en améliorant les procédures de contrôle et de test, en encadrant les conditions de bipasse et de shunt des alarmes liées aux dispositifs instrumentés.

Parallèlement aux actions correctives mises en place par l'exploitant, le ministère du Développement durable a souhaité tirer les leçons de la façon dont l'accident a été géré. En avril 2013, la ministre annonce la mise en place d'une vingtaine de mesures destinées à renforcer la sécurité autour des sites industriels classés Seveso dans le cadre d'un « plan de mobilisation pour la prévention des risques technologiques ». Ce plan prévoit la création d'une force d'intervention rapide capable de mobiliser dans les meilleurs délais des experts et les moyens d'autres sites industriels, et de faire appel aux laboratoires indépendants et associations pour mesurer rapidement le niveau des rejets accidentels. Il prévoit aussi l'accélération de la mise en place des Plans de Prévention des Risques Technologiques (PPRT), ainsi qu'une aide financière supplémentaire pour les travaux de protection imposés par ces plans aux collectivités locales et aux riverains.



Fig. 13 : Répercussions médiatiques de l'accident dans la presse internationale