

CAUSES PRINCIPALES D'ACCIDENTS EN LABORATOIRE : INCOMPATIBILITÉ ENTRE PRODUITS CHIMIQUES

INCOMPATIBILITÉ CHIMIQUE

Une incompatibilité se produit quand des réactions chimiques indésirables et imprévues surviennent entre deux ou plusieurs produits chimiques ou matières.

L'incompatibilité peut provoquer: de la chaleur ou de la pression; un incendie ou une explosion; des réactions violentes; des poussières, des brouillards, des fumées ou des gaz toxiques; des vapeurs ou des gaz inflammables

Un mélange de produits dangereux conduit souvent à un événement grave et brutal, à dynamique rapide (explosion, rejet dangereux), aggravé par des projections de missiles et des effets dominos. La chimie est très concernée par ces accidents, en raison de la multiplicité des produits utilisés et des nombreux stockages nécessaires, ainsi que de la complexité de certaines installations.

Voici le tableau illustrant les incompatibilités entre produits chimiques:

	INFLAMMABLE	COMBURANT	TOXIQUE	NOCIF/ IRRITANT	CORROSIF
INFLAMMABLE	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES
COMBURANT	INCOMPATIBLES 	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES
TOXIQUE	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	COMPATIBLES 	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES
NOCIF/ IRRITANT	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	COMPATIBLES 	COMPATIBLES 	INCOMPATIBLES
CORROSIF	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	INCOMPATIBLES 	COMPATIBLES*

Figure 1: Les incompatibilités chimiques (source: INRS)

LES PRINCIPALES FAMILLES DE PRODUITS EN CAUSE

Parfois, plusieurs produits sont à l'origine ou sont impliqués dans un accident. Une identification de tous ces produits est possible mais il semble préférable de réaliser une classification par famille de produits.

Tableau 1: Répartition d'implication de famille chimique (% du nombre d'accidents)
Source: ARIA

Familles de produits en cause	Proportions
Métaux et alliages	9,3%
Produits chimiques de base*	72%
Autres produits chimiques	33%
Produit phytosanitaires	5,6%
Matières plastiques et autres polymères	3,7%
Produits de construction	14%
Déchets solides et liquides	6,5%

*Les accidents impliquent le plus souvent les acides (69 % des cas), des solvants divers (20 %) et l'eau de Javel (16 %). Des produits instables telles que peroxydes (eau oxygénée, etc.), carbures, nitrocellulose, chlorates, etc. ne sont impliqués que dans 5 % des événements. L'eau est elle-même à l'origine ou aggrave l'accident dans 16 % des cas. A l'opposé, les produits pétroliers sont peu impliqués (1,9 % dans l'échantillon étudié, 25 % dans l'échantillon de référence).

LES CAUSES ET LES CONSÉQUENCES PRINCIPALES DES ACCIDENTS

Les causes des accidents sont des paramètres difficiles à appréhender en l'absence d'expertises fouillées. Par ailleurs, les limites entre les divers critères classiquement retenus pour classer les causes d'un accident restent, par essence, fluctuantes d'un analyste à l'autre. Les statistiques présentées correspondent, pour l'essentiel à la vision que l'inspection des installations classées a des accidents technologiques, au travers des enquêtes d'accidents qu'elle réalise. La répartition des causes est donnée en pourcentage du nombre d'accidents pour lesquels la cause est connue :

Tableau 2: Répartition des causes principales des accidents (% du nombre d'accidents)
Source : ARIA

Causes principales des accidents	Proportions
Défaillance humaine	84%
Défaut de maîtrise du procédé	43%
Usage inadapté de produits dangereux	28%
Défaillance matérielle	16%
Intervention insuffisante ou inadaptée	11%
Agressions d'origine naturelle	1,9%
Accident extérieur à l'établissement	<1%

Lien pour plus d'informations : <http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr>

Le produit mal utilisé est un réactif lors d'une fabrication, un résidu à éliminer qui est mélangé à d'autres déchets non compatibles ou, plus simplement, un produit de nettoyage (Javel, acide, etc.). Un réservoir mal rincé, insuffisamment sec ou un produit contenant des impuretés peuvent également être à l'origine d'accidents.

D'autres incompatibilités se rencontrent, enfin mais plus rarement, entre un produit et tout ou partie du récipient qui le contient (dissolution d'un équipement au contact d'un solvant, etc.), entre ce

réceptif et son environnement immédiat (corrosion d'un fût en contact avec la peinture protégeant le sol, etc.) ...

L'intervention sur un sinistre peut aggraver l'accident. L'exemple le plus courant est l'extinction d'un feu en utilisant de l'eau en présence de métaux pyrophoriques (Al, Mg, etc.).

EXEMPLE D'INCOMPATIBILITÉ: AZOTURE DE SODIUM

Source : J.DUMONT, Avril 2008. *L'azoture de sodium ne fait pas bon ménage avec le cuivre- Objectif prévention laboratoire- vol.31, N°2, p28.*

L'azoture de sodium est un conservateur commun des échantillons et des solutions d'actions dans les laboratoires et un réactif utile dans le travail de synthèse. Il n'est pas explosif, sauf lorsqu'il est chauffé à proximité de sa température de décomposition (300 ° C) ou à réagir avec les métaux. Il ne devrait jamais être envoyé à l'égout (en solution, solide, ou concentré), puisque cette pratique peut causer des incidents graves, lorsque l'azoture réagit avec le plomb ou le cuivre dans les lignes de fuite et explose. Il a une forte toxicité aiguë ainsi que la toxicité élevée de bactéries dans les usines de traitement de l'eau. Il peut exploser après échauffement au-dessus du point de fusion, spécialement lors de chauffage rapide, en provoquant des risques d'incendie et d'explosion. Il réagit avec le cuivre, le plomb, l'argent, le mercure et le disulfure de carbone pour former des composés particulièrement sensibles aux chocs.

Le risque existe au sein des laboratoires utilisant cette substance, si le tuyau des rejets d'un évier est constitué de cuivre. En effet, si, au cours d'une réparation, un plombier chauffe le tuyau, et que de l'azoture de sodium est resté à l'intérieur du conduit (suite à des rejets de laboratoire, non dilué), un risque d'explosion existe. L'azoture de sodium réagit avec le cuivre pour former de l'azoture de cuivre, un composé instable. C'est ce composé, qui, sous l'action de la chaleur s'est décomposé et a provoqué l'explosion du tuyau.

La réaction de l'azoture de sodium avec un acide amène le dégagement d'un composé volatil, toxique et instable, l'acide hydrazoïque. ($N_3Na + RCOOH \rightarrow HN_3$)

Avec l'eau, si la solution n'est pas maintenue basique, il s'hydrolyse pour former également de l'acide hydrazoïque. ($N_3Na + H_2O \rightarrow HN_3$)

La réaction avec le sulfate de diméthyle peut aussi amener la formation d'acide hydrazoïque si le pH est inférieur à 5. ($N_3Na + (CH_3)_2S \rightarrow HN_3$)

La réaction de l'azoture de sodium avec l'acide nitreux amène un dégagement d'azote gazeux et d'oxydes d'azote.

QUELQUES ACCIDENTS CONNUS

Sources principales: ARIA, 2011; INRS, 2011

SAINT-BRISSON-SUR-LOIRE (45), le 8 octobre 1990

Contexte : usine située à Saint Brisson sur Loire (45) produisant des détergents pour décaper des métaux

Cause de l'accident :

Une réaction chimique exothermique imprévue s'amorce lors de l'introduction de 80 kg de potasse dans 400 l de trichloréthylène utilisé par erreur à la place de méthanol.



Commentaires :

Comme le méthanol, le trichloréthylène se présente sous la forme d'un liquide incolore. Le trichloréthylène est utilisé pour le dégraissage des métaux. Par contact avec des bases fortes (comme la potasse dans cet accident) le trichloréthylène libère du dichloroacétylène, composé nocif et explosif.

Tableau 3: Propriétés chimiques des réactifs (Source: INRS)

Réactifs	Potasse	Trichlororéthylène
Propriétés		
Formule brute	KOH	C ₂ HCl ₃
Forme	Solide	Liquide
Couleur	Blanche	Incolore
Odeur	Inodore	Caractéristique
pH	14	NC
Point de fusion	360°C	-86°C
Point d'ébullition	1320°C	87°C
Point d'éclair	Non applicable	Non applicable
Limite d'explosivité inférieure	Non applicable	7,9vol%
Limite d'explosivité supérieure	Non applicable	70vol%
Densité	2,04g/cm ³	1,46g/cm ³

Produit : Dichloroacétylène

- Matière réactive inflammable spontanément combustible au contact de l'air
- Matière très toxique ayant des effets immédiats graves létalité aiguë : CL50 inhalation/4 heures (souris) = 23.3 ppm
- Matière dangereusement réactive devient autoréactif sous l'effet d'un choc

Conséquences : Une abondante fumée noire se répand sur la zone industrielle, une pellicule de poussière noire pollue le sol et 50 personnes sont évacuées.

SAINT-NAZAIRE (44), le 16 octobre 1991

Causes de l'accident : Dans un lycée, 2 enseignants remplissent un bidon de 5 l avec un mélange

d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde

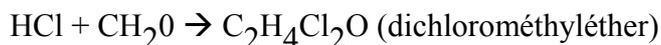


Tableau 4: Propriétés chimiques des réactifs (Source: INRS)

Réactifs	Acide chlorhydrique	Formol
Propriétés		
Formule brute	HCl	CH ₂ O
Forme	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore	Incolore
Odeur	Piquante	Piquante
pH	1	2,8-4
Point de fusion	-25°C	-15°C
Point d'ébullition	85°C	96°C
Point d'éclair	Non applicable	>62°C
Limite d'explosivité inférieure	Non applicable	7vol%
Limite d'explosivité supérieure	Non applicable	73vol%
Densité	1,18g/cm ³	1,09g/cm ³

Conséquences : Il se produit une explosion puis une épaisse fumée lacrymogène envahie les locaux. Les 2 enseignants et un de leur confrère intoxiqués par les gaz irritants sont hospitalisés. Les 800 élèves de l'établissement sont évacués.

SORGUES (84), le 27 avril 1993

Contexte : Le 19/03, un bac émaillé de stockage d'H₂SO₄ à 85 % se perce, ce qui nécessite l'arrêt de l'atelier pour 5 j. L'autonomie du stockage d'acides résiduels correspondant à 4 jours pour cette fabrication, les 3 wagons-citernes loués en février pour une fuite sur un bac d'acides résiduels, non encore renvoyés, sont remis en service et 3 wagons supplémentaires loués.

Cause de l'accident : Rempli à moitié avec l'acide résiduel de fabrication d'un pesticide : le dinozèbe, nom commercial d'un composé nitoraromatique, le 26/02, le wagon n°2 est complété le 23/03 avec de l'acide résiduel de fabrication de 4-chloro-dinitro-2,6-tertiobutylbenzène, intermédiaire phytosanitaire.

Conséquences : Le 27/04, des vapeurs nitreuses se dégagent par le trou d'homme du wagon n°2. Le POI est déclenché. Le nuage de vapeurs nitreuses s'étend sur 30 m de haut et 180 m de long. Le fait que la citerne soit calorifugée et que les événements soient fermés conduit à l'explosion du wagon. Un aérosol acide est projeté à plus de 135 m, des débris métalliques de 3 kg atteignent 195 m et 15 m³ de produits se déversent sur le sol. Deux ouvriers légèrement incommodés en limite de site sont soignés sur place. Malgré les projections, 3 sauveteurs situés à 25 m sont indemnes.

Commentaires : Les investigations montrent qu'à température ambiante, dans des conditions adiabatiques, une réaction de décomposition du dinozèbe démarre après 15 jours de mise en contact



UNIVERSITÉ DE NANTES



UNIVERSITÉ VIRTUELLE
ENVIRONNEMENT & DÉVELOPPEMENT DURABLE

avec les acides résiduels de fabrication de DNCTBB, et émet de vapeurs nitreuses. Une réaction de décomposition lente s'est produite entre le contenu du wagon et les traces de dinozèbe présentes pendant la durée de stockage (1 mois), avec montée en pression du wagon étanche et calorifugé. L'accident est dû à un nettoyage insuffisant du wagon entre 2 utilisations, le contact de produits incompatibles ayant déclenché la réaction intempestive.

PORT DE BOUC (13), le 13 mai 1993

Contexte : Usine de fabrication de monochlorure de soufre, obtenu par barbotage du chlore gazeux dans le soufre liquide

Cause de l'accident :

L'un des réservoirs, utilisé pour le stockage, doit subir une intervention à la suite d'une amorce de fissure sur une soudure. Une boue plus ou moins compacte et d'une épaisseur moyenne de 60 mm est déposée au fond de l'appareil. Elle contient des produits de corrosion, du monochlorure de soufre (probablement de l'ordre de 50 %) et divers autres impuretés. Le 13 mai 1993, en début d'après-midi, l'exploitant décide de procéder au nettoyage à l'eau du réservoir. Des consignes spécifiques décrivent les opérations à réaliser. Une minute plus tard, une épaisse fumée blanche jaillit par le trou d'homme. L'injection d'eau est stoppée. Les opérateurs rassurés par le débit important du dispositif d'aspersion ne s'aperçoivent pas qu'une partie des vapeurs s'élève malgré tout dans l'atmosphère au-dessus du stockage.

Commentaires :

Tableau 5: Propriétés chimiques des réactifs (Source: INRS)

	Réactifs	Monochlorure de soufre	Eau
Le monochlorhyd	Propriétés		e l'acide
Conséquences	Formule brute	S ₂ Cl	H ₂ O
dispositif	Forme	liquide	liquide
gouttelet	Couleur	Ambre à rouge	incolore
les retou	Odeur	acre	inodore
hospitali	pH	Acide	neutre
	Point de fusion	-77°C	0°C
Les suite	Point d'ébullition	138°C	100°C
absence	Densité	1.7	1

l'installation a été également subordonnée à la réalisation d'une étude des dangers dans le cadre d'une nouvelle demande d'autorisation.