



Bayer CropScience  
France

**CLIC Bayer Cropscience -  
14 Décembre 2006**

Usine de Villefranche / Limas

# Sommaire

---

- **1°) L'analyse des événements :**
  - **La stabilité du Mancozebe**
  - **Les incidents antérieurs liés au Mancozebe**
  - **Les causes de l'échauffement**
- **2°) Le plan d'actions correctives**

# La stabilité du Mancozebe

---

- **Stabilité chimique:**

- Le Mancozebe est stable dans des conditions normales de stockage.
- Le produit est sensible à l'humidité, à des températures élevées et à l'oxygène.
- Il se décompose avant fusion, n'est pas facilement inflammable.
- Du fait de la structure chimique du produit, une réaction explosive n'est pas envisageable.

# La stabilité du Mancozebe

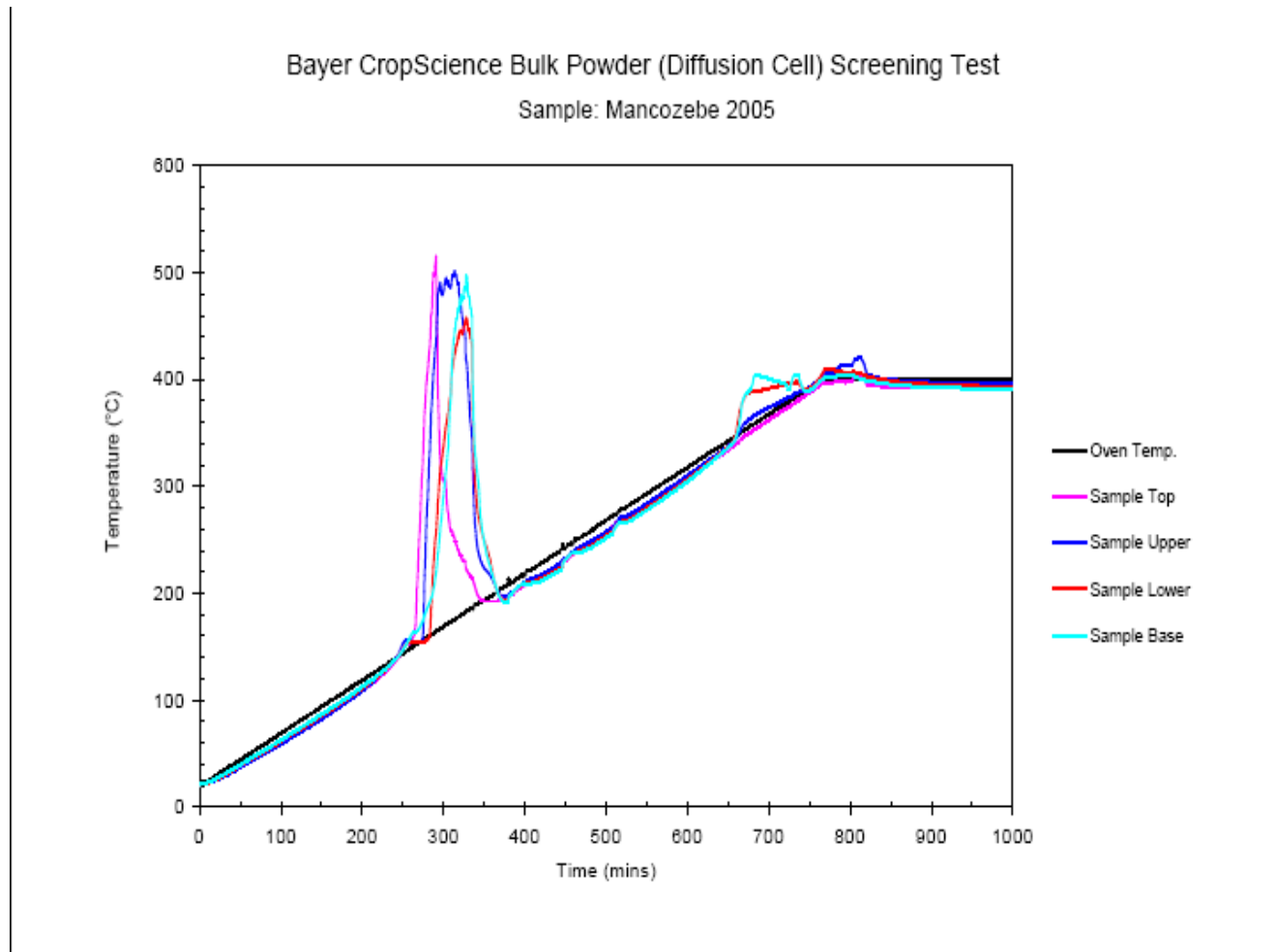
---

- **Stabilité thermique:**

- L'auto échauffement du Mancozebe est favorisé par la présence d'oxygène ou d'humidité. L'exothermie causée par l'auto échauffement se déclenche à partir de 100 °C.
- Au-delà d'une certaine température bien supérieure, la réaction s'accélère et dégage du CS<sub>2</sub>. Ce gaz, en présence d'oxygène, brûle sans flamme et devient incandescent. Il y a aussi génération de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

# La stabilité du Mancozebe

- **Stabilité thermique:**



# Les incidents antérieurs liés au Mancozebe

- Chez Bayer Cropscience:

## Himatnagar – Inde 2004 :

- Un incendie impliquant 22 tonnes de Mancozebe en sac s'est déclenché en août 2004. Le feu a été éteint immédiatement par les pompiers du site . Aucune personne n'a été blessée et aucun effet sur la santé n'a été relevé. Les causes principales n'ont pas été identifiées.

## Quart de Poblet – Espagne – Septembre 2004:

- Une palette de produit fini, en sacs de 15 Kg, contenant 35 % de Mancozebe, s'est autoéchauffé. En accord avec les procédures en place, les sacs n'ont pas été éventrés mais disposés au sol et éloignés les uns des autres. Après un week end sous surveillance, les sacs se sont refroidis mais 16 sacs ont visiblement souffert de l'auto échauffement .Une analyse ultérieure a montré une dégradation du Mancozebe.

- En France et dans le monde

- Recherche bibliographie de l'accidentologie effectuée sur la base de données du Ministère de l'Écologie (BARPI : 6 informations)
- Aucun accident relaté n'a eu l'importance de celui de Villefranche. A chaque fois les quantités en jeu vont de quelques sacs à quelques dizaines de tonnes. Les conséquences sur l'environnement et la santé sont toujours faibles. Il est rare d'avoir une explication sur les causes principales de ces accidents.

# Les causes de l'auto-échauffement

- Réalisation d'un arbre des causes par le fournisseur:



- Variation de la composition chimique:

Les différents batchs concernés ont été analysés et les différentes données examinées, en particulier le rapport Zn/Mg, les teneurs et natures des impuretés, sans déceler de différences notables.

- Variation des matières premières:

L'analyse des modifications liées aux matières premières a montré qu'à partir de novembre 2005, Dow a travaillé sur le remplacement de MnSO<sub>4</sub> cristallisé, utilisé pour la fabrication du Mancozebe, par du MnSO<sub>4</sub> en solution.

De nombreuses analyses comparatives ont été effectuées. Aucune différence statistique entre le Mancozebe fait à partir du MnSO<sub>4</sub> cristal et celui fait à partir de la solution de MnSO<sub>4</sub> n'a été mise en évidence.

# Les causes de l'auto-échauffement

---

- **Variation des conditions opératoires:**  
Les conditions opératoires ( lors de la production, lors du transport) et des conditions atmosphériques, n'ont montré aucune différence significative.
  
- **Étude des conditions de stockage:**  
Les conditions de stockage, soit lors de la production à Lauterbourg, soit avant utilisation à Villefranche, n'ont pas révélé d'anomalies.

# Les causes de l'auto-échauffement

## Présence d'Oxygène ou d'humidité

- Le produit a été fabriqué et expédié dans des big bags testés et approuvés (avec une sache interne en polyéthylène) pendant plus de 8 ans sans incident.
- En accord avec Bayer CropScience, la spécification du big bag est passée de sac avec sache interne en polyéthylène (PE) à une structure double paroi en polypropylène (PP) pour des problèmes d'hygiène industrielle lors de la vidange.
- Le Big Bag avec sache interne en PE est imperméable donc la pénétration de l'air dans le Big Bag est limitée.
- Le Big bag sans sache interne est perméable permettant ainsi une pénétration significative de l'air à travers tout le big bag.
- Au cours du mois de septembre, en même temps que les productions pour BayerCropScience, il y a eu d'autres productions simultanées, en sacs et en big bags avec sache PE, sur les mêmes lots que Bayer CropScience car la cadence de la production est supérieure à la cadence de conditionnement. Des vérifications ont eu lieu sur ces autres productions sans rien révéler d'anormal.

# Les causes de l'auto-échauffement

---

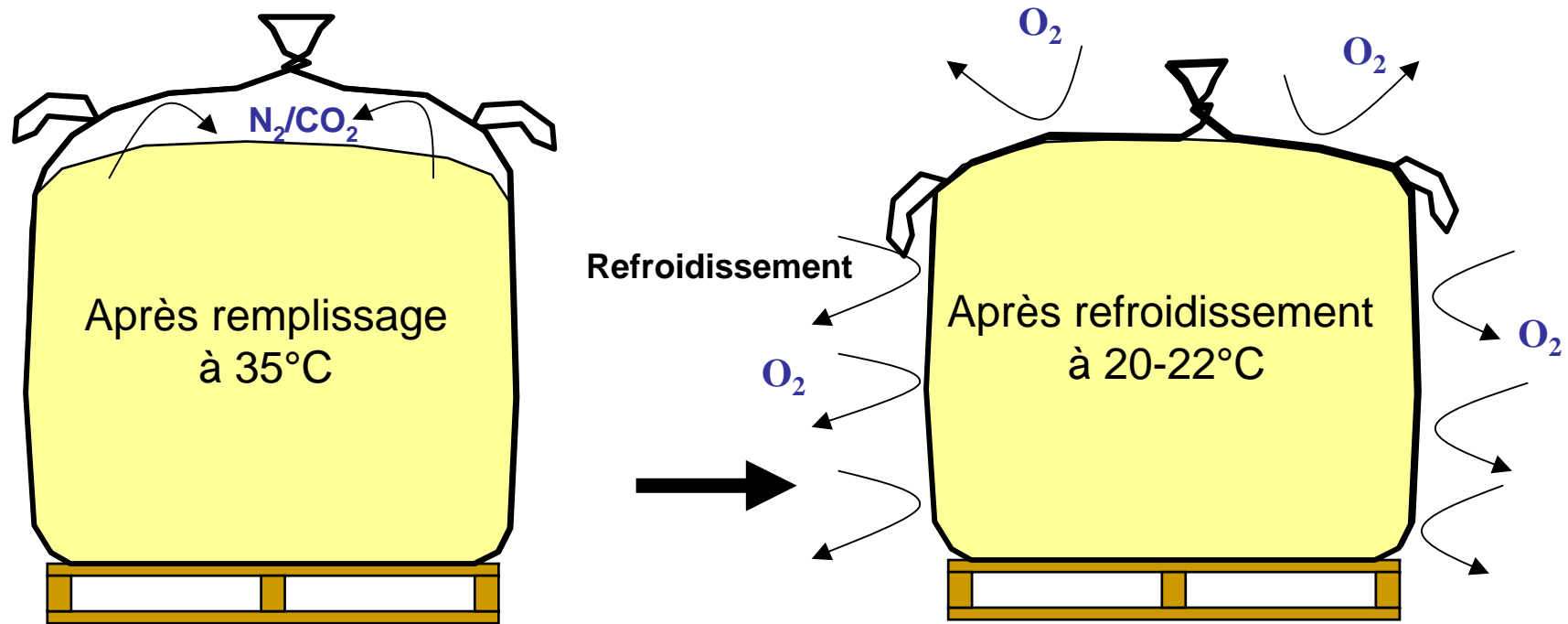
- Présence d'Oxygène ou d'humidité

## Conditions de remplissage

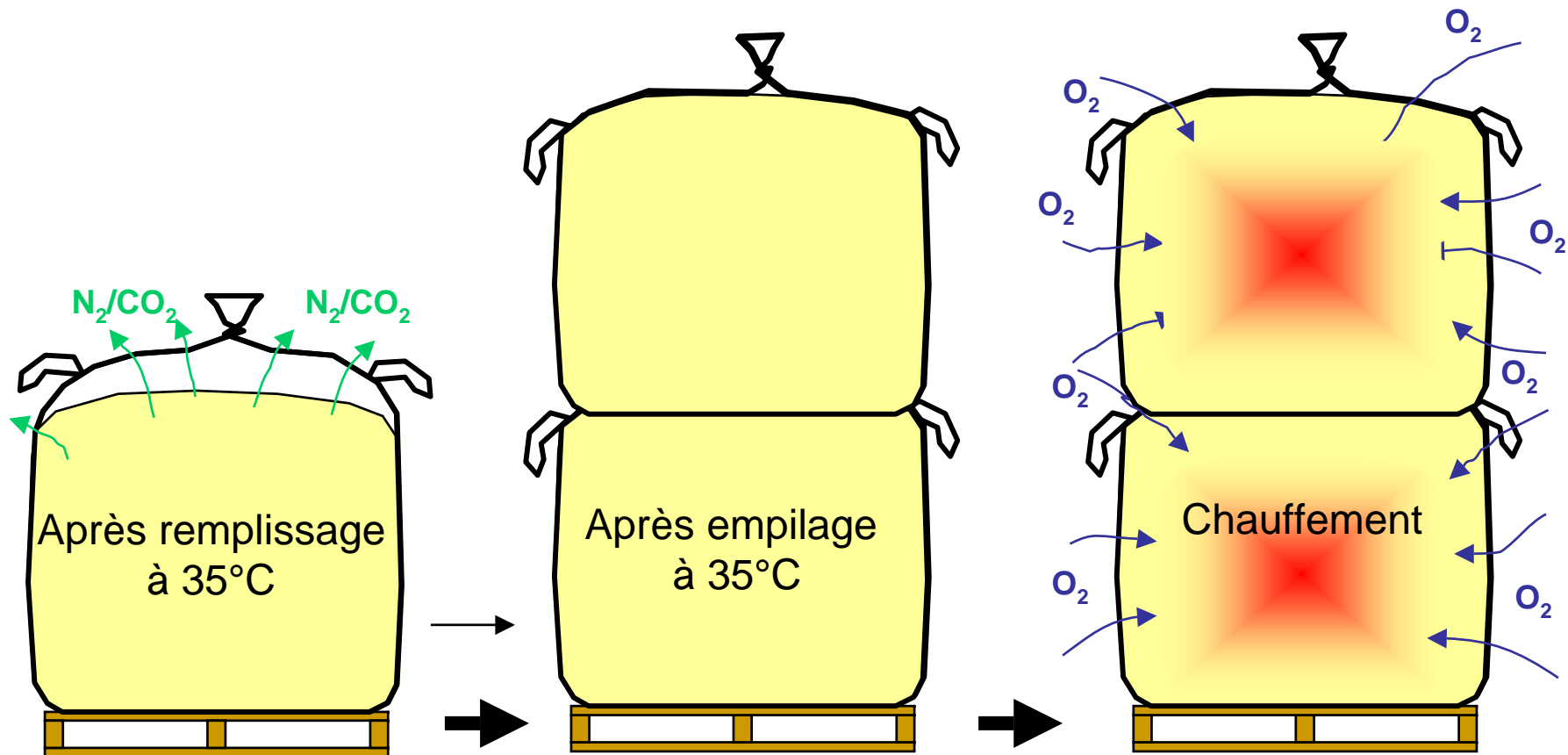
La possibilité de palettiser immédiatement deux big bags l'un sur l'autre et de les filmer à environ 30°C sans refroidissement préalable est un facteur aggravant. L'effet de masse s'en trouve augmenté et il est fort probable que le cœur de la masse de une tonne ainsi formée se rapproche de conditions pratiquement adiabatiques qui ne lui permettent plus de se refroidir.

Définition d'adiabatique: environnement hermétiquement isolé du milieu extérieur.

# Big Bag avec sache interne



# Big Bag sans sache interne



# Le plan d'actions correctives chez Dow

---

- **Retour de manière conservatoire à l'ancienne version de Big bag qui n'a jamais posé de problèmes.**
- **Les big bags ne doivent pas être empilés immédiatement. Une modification du protocole de remplissage des big bags, en précisant les règles d'empilage, et de quarantaine doit être écrite.**
- **La procédure de validation d'un nouvel emballage doit être décrite par Dow. La mise en place d'un processus formalisé de validation lors du changement des caractéristiques d'un emballage doit être effectuée.**
- **Mise en place de mesures de température avant expédition d'une manière transitoire pendant 6 mois à un an.**
- **Étude d'un nouveau type de Big Bag permettant de garantir des conditions d'hygiène de travail correct du personnel tout en conservant des caractéristiques satisfaisantes vis à vis de l'auto échauffement.**

# Le plan d'actions correctives chez Bayer Cropscience

14

Pour la prévention de l'auto échauffement:

## 1°) Conditions de stockage:

- **Objectifs :**
  - Prévenir une élévation de température soit externe soit par un effet de masse (rayon critique)
  - Isoler le produit des autres matières du site.
- **Propositions:**
  - Affecter un bâtiment spécifique au stockage du Mancozebe
  - Stocker par big bag de 500 Kg uniquement eu lieu de 2 big bags l'un sur l'autre
  - Surveillance de la température du bâtiment et procédure d'urgence si supérieure à 40 °C.

# Le plan d'actions correctives Bayer Cropscience

15

Pour la prévention de l'auto échauffement:

## 2°) Type de big bag utilisé :

- **Objectifs :**
  - Prévenir l'introduction d'humidité dans le big bag
  - Prévenir l'introduction d'oxygène dans le big bag
- **Propositions:**
  - Revenir à l'ancien big bag utilisé par Dow pour le conditionnement du produit.
  - Étudier un nouveau big bag qui garantisse à la fois l'absence de risques d'auto échauffement et améliore nettement les conditions d'hygiène industrielle pour les opérateurs lors de l'utilisation.

# Le plan d'actions correctives Bayer Cropscience

---

16

Pour la prévention de l'auto échauffement:

## 3°) Quantités stockées :

- **Objectif :**
  - **Minimiser le potentiel de danger instantané et moyen.**
- **Propositions:**
  - **limiter le stock maximum de Mancozebe Technique sur le site à 200 T**
  - **Définir un objectif de stock moyen annuel afin de limiter les risques**

# Le plan d'actions correctives Bayer Cropscience

---

Pour la prévention de l'auto échauffement:

## 4°) Surveillance du produit :

- **Objectif :**
  - Éviter qu'un nouveau flash ne se reproduise sur nos installations
- **Propositions:**
  - Mise en place de mesures de température systématiques, préalables à la mise en oeuvre sur les unités de formulation, pendant une période de 6 mois à un an. Une fiche réflexe en cas de détection de température anormale avant utilisation sera ajoutée dans notre POI.

# Le plan d'actions correctives Bayer Cropscience

Pour la gestion des conséquences d'un incident du même type :

## 1°) Moyens d'interventions:

- **Objectifs :**
  - Réagir en cas d'urgence.
  - S'assurer de la disponibilité de matériels de secours suffisants.
- **Propositions:**
  - Location de 4 bennes du même type que celles que l'on a eues à notre disposition, lors de l'incident. En aluminium, manipulable par nos chariots pour être autonome à tout moment.
  - Achat de sondes de température mobiles, rigides, d'une longueur de 40 cm, pour pouvoir mesurer la température au cœur du big bag.
  - Formation de nos pompiers.

# Le plan d'actions correctives Bayer Cropscience

---

19

Pour la gestion des conséquences d'un incident du même type :

## 2°) Connaissance du phénomène de dégradation et quantification des flux émis:

- **Objectifs :**
  - **Connaissance du phénomène de dégradation et quantification des flux émis**
- **Propositions:**
  - **Vu la complexité de la réponse, cette partie sera intégrante à l'étude de danger complémentaire qui nous est demandée.**

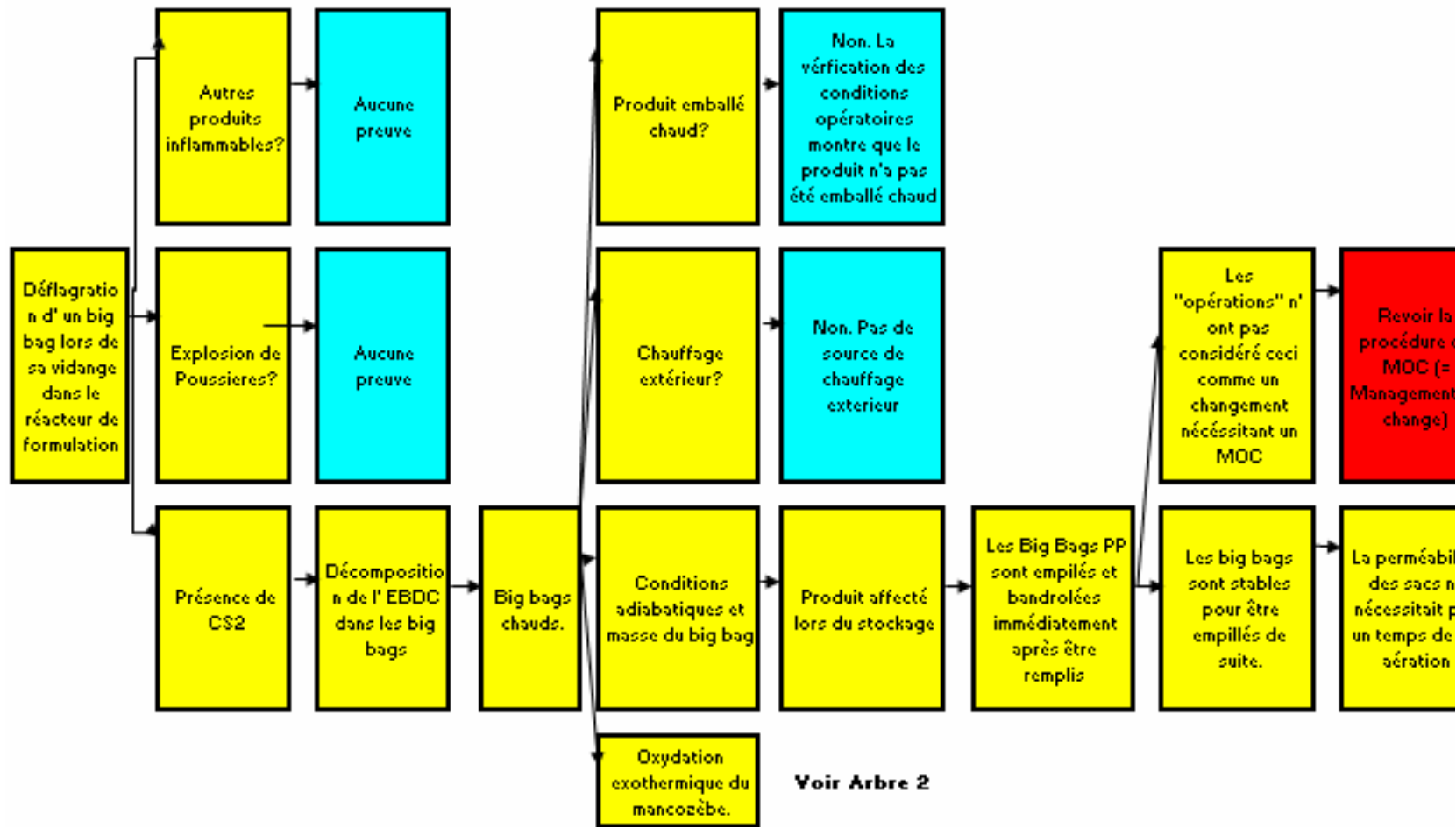


Bayer CropScience  
France

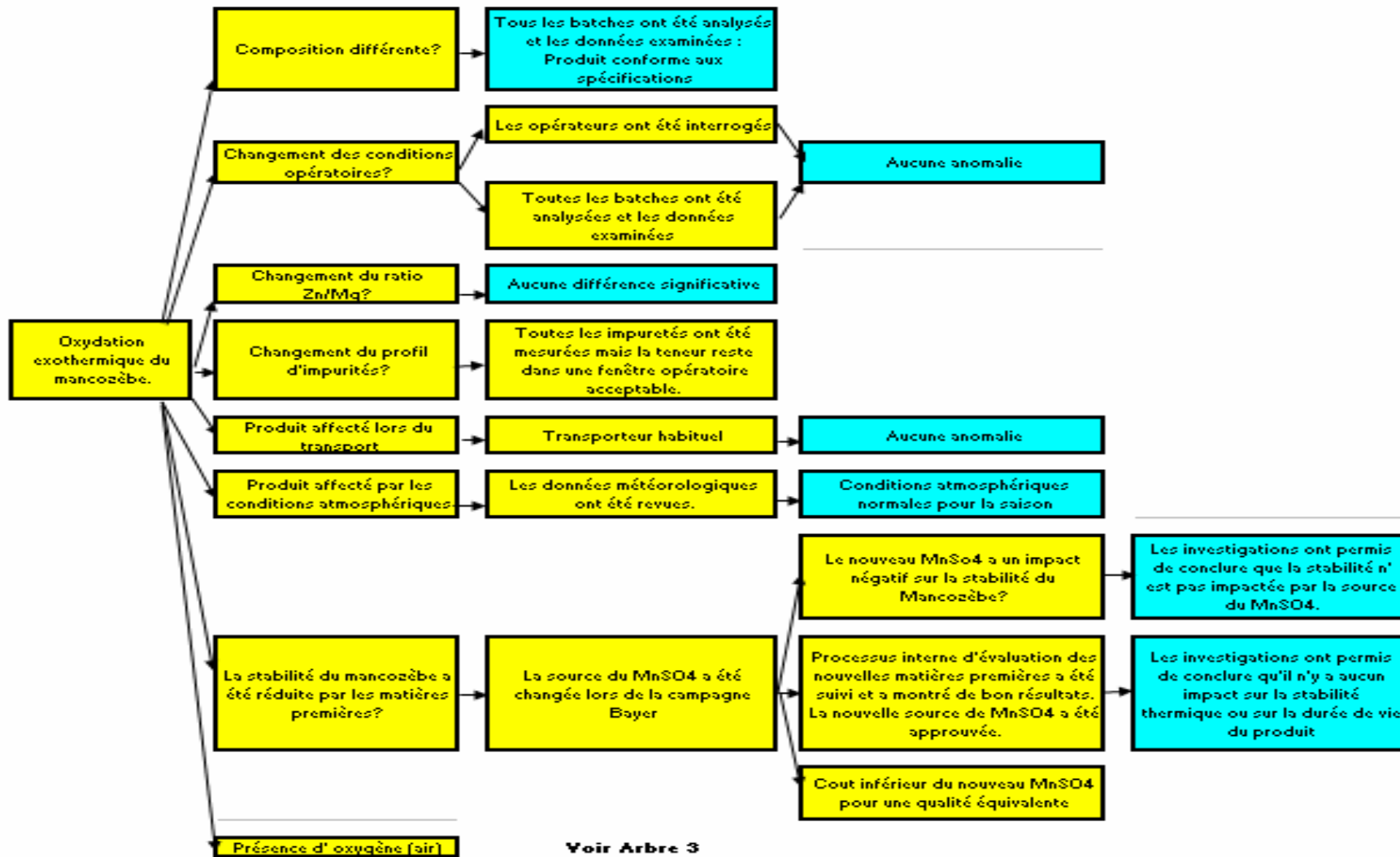


Your partner for growth

# Arbre des causes Dow



# Arbre des causes Dow



# Arbre des causes Dow

