



Rapport d'enquête

Concernant deux incendies les 4 et 7 juillet 2023 au sein de la société **HYDRAPRO**, site classé SEVESO seuil haut, à Lédenon (30)

Bordereau documentaire

Organisme auteur : Bureau d'enquêtes et d'analyses sur les risques industriels (BEA-RI)

Titre du document : Rapport d'enquête concernant deux incendies les 4 et 7 juillet 2023 au sein de la société HYDRAPRO à Lédenon (30)

N° : MTE-BEARI-2024-007

Date du rapport : 24/12/2024

Proposition de mots-clés : mélange incompatible, galets de chlore, TCCA, ATCC, DCCNa.

Avertissement

L'enquête technique faisant l'objet du présent rapport est réalisée dans le cadre des articles L. 501-1 à L. 501-19 du Code de l'Environnement.

Cette enquête a pour seul objet de prévenir de futurs accidents. Sans préjudice, le cas échéant, de l'enquête judiciaire qui peut être ouverte, elle consiste à collecter et analyser les informations utiles, à déterminer les circonstances et les causes certaines ou possibles de l'évènement, de l'accident ou de l'incident et, s'il y a lieu, à établir des recommandations de sécurité. Elle ne vise pas à déterminer des responsabilités.

En conséquence, l'utilisation de ce rapport à d'autres fins que la prévention pourrait conduire à des interprétations erronées.

Au titre de ce rapport on entend par :

- Cause de l'accident : toute action ou événement de nature technique ou organisationnelle, volontaire ou involontaire, active ou passive, ayant conduit à la survenance de l'accident. Elle peut être établie par les éléments collectés lors de l'enquête, ou supposée de manière indirecte. Dans ce cas le rapport d'enquête le précise explicitement.
- Facteur contributif : élément qui, sans être déterminant, a pu jouer un rôle dans la survenance ou dans l'aggravation de l'accident.
- Enseignement de sécurité : élément de retour d'expérience tiré de l'analyse de l'évènement. Il peut s'agir de pratiques à développer car de nature à éviter ou limiter les conséquences d'un accident, ou à éviter car pouvant favoriser la survenance de l'accident ou aggraver ses conséquences.
- Recommandation de sécurité : proposition d'amélioration de la sécurité formulée par le BEA-RI, sur la base des informations rassemblées dans le cadre de l'enquête de sécurité, en vue de prévenir des accidents ou des incidents. Cette recommandation est adressée, au moment de la parution du rapport définitif, à une personne physique ou morale qui dispose de deux mois à réception, pour faire part au BEA des suites qu'elle entend y donner. La réponse est publiée sur le site du BEA-RI.

Synthèse

Le mardi 4 juillet 2023 vers 4h10, alors que le site est à l'arrêt, l'alarme incendie se déclenche au sein d'un bâtiment de 2 850m² de l'entreprise HYDRAPRO, située sur la commune de Lédenon (30). Ce bâtiment contient notamment des matières premières permettant la production de galets de chlore pour piscine et des produits non-conformes réutilisés dans le process de fabrication.

Le personnel d'astreinte de l'entreprise constate à son arrivée sur le site que de la fumée se dégage de l'intérieur du bâtiment.

L'incendie, qui a pris naissance dans des bennes de stockage de broyats de produits non-conformes, s'est propagé à des big-bags de matières premières situés à proximité. Il sera éteint au moyen de lances à eau mise en œuvre par les sapeurs-pompiers.

Dans les heures qui suivent, une société spécialisée dans le traitement des déchets est contactée afin de remettre le site en état.

Le vendredi 7 juillet 2023, le Plan d'Opération Interne (POI) sera à nouveau déclenché vers 5h40 en raison d'un dégagement de fumée ayant pour origine 4 bennes ayant servi à récupérer les déchets du premier accident.

La Préfète de département déclenchera le PPI (Plan Particulier d'Intervention) à la suite de cette seconde intervention qui sera levé un peu avant 9h00.

Dans le cadre de cette enquête technique, le BEA-RI a émis les recommandations suivantes :

A destination de l'exploitant :

- Améliorer la procédure d'intervention en cas d'astreinte, les moyens de détection et les moyens de protection mis à sa disposition pour procéder à la levée de doute sans exposer les personnels. Le personnel d'astreinte technique d'HYDRAPRO s'est engagé seul lors de l'appel de la société de télésurveillance, sans prévenir un autre personnel de l'entreprise avant sa reconnaissance sur site. Cette conduite peut mettre en danger le personnel d'astreinte, et retarder le déclenchement de l'appel aux services de secours. Elle devrait être revue ;

- Renforcer la procédure de nettoyage des filtres pour éviter le risque d'erreur dans la gestion des poussières. Les filtres des dépoussiéreurs sont situés à l'extérieur du bâtiment fabrication, entre le bâtiment et le bassin de rétention. Chaque mélangeur est équipé de ses propres filtres, et chaque équipe affectée à un mélangeur nettoie ses filtres ;

Cette tâche ne possédait pas de procédure opératoire d'après les constatations réalisées et pouvait donc être source de mélange de produits incompatibles ;

- Renforcer, dans le cadre du POI, la capacité de conseil du chef d'établissement ou de son représentant auprès du commandant des opérations de secours (COS) ;
- Veiller à préserver l'ouverture des différents accès aux bâtiments en cas de coupure des énergies. La coupure des énergies ne devrait pas rendre impossible l'ouverture du rideau métallique du bâtiment fabrication, sans autre possibilité de déverrouillage manuel ;

- Les rebuts de produit devraient être stockés en petites quantités plutôt qu'en gros volumes de 1m³ afin de limiter le risque de décomposition de produit, pouvant conduire à un incendie par projection de matière chaude.
Les bennes de chlore recyclé devraient être stockées dans une zone séparée des matières premières et dans un local ne permettant pas la propagation d'un incendie en cas de réaction ;
- Utiliser des bennes capotées pour les déplacements de produit entre les bâtiments afin d'éliminer ou de limiter la dispersion de poudre et limiter le risque de contamination des produits
- Poursuivre la recherche de graisses alternatives qui conviennent aux outillages et compatibles avec les produits employés (par exemple : graisses à base de PTFE (polytétrafluoroéthylène), graisses au silicone, graisses à base de fluorocarbone) et, dans l'attente, renforcer le contrôle de l'opération de graissage pour réduire le risque de contamination des galets par de la graisse (nettoyage des machines, fabrication d'un lot de pastilles test, ...);
- Disposer d'une capacité de dilution des bennes de produits facilement accessible et rapidement mobilisable ;
- Identifier dans le POI une zone d'isolement d'une quantité de matière sur laquelle une réaction est constatée et permettant une intervention aisée des services de secours.

A destination de l'entreprise de dépollution :

- Adapter le mode de surveillance des déchets en attente de traitement en fonction des risques présentés ;
- Organiser, lorsque cela est possible, le chantier de dépollution en conservant les accès aux équipements ou aux ouvrages contribuant à la sécurité du site ou susceptibles de devoir être utilisés au cours de l'intervention.

Sommaire

I.	Rappel sur l'enquête de sécurité.....	7
II.	Constats immédiats et engagement de l'enquête	7
II.1	Les circonstances de l'accident	7
II.2	Le bilan de l'accident	8
II.3	Les mesures prises après le second accident	8
II.4	L'engagement et l'organisation de l'enquête	9
III.	Contextualisation.....	9
III.1	Présentation de l'activité générale de l'entreprise	9
III.2	Présentation du site de Lédenon	10
III.3	Présentation des process impliqués dans les accidents.....	11
III.3.1	<i>Le bâtiment de la fabrication (Bâtiment D)</i>	11
III.3.2	<i>Le bâtiment du conditionnement (Bâtiment A)</i>	13
III.3.3	<i>La gestion des rebuts et des produits non-conformes</i>	14
IV.	Déroulement des évènements	15
IV.1	Déclenchement de l'évènement du 4 juillet.....	15
IV.2	L'intervention des secours publics du mardi 4 juillet	16
IV.3	Déclenchement de l'événement du 7 juillet	17
IV.4	La seconde intervention du SDIS du vendredi 7 juillet	21
V.	Compte-rendu des investigations menées.....	24
V.1	Reconnaissance de terrain	24
V.1.1	<i>Les constats concernant l'évènement du mardi 4 juillet</i>	24
V.1.2	<i>Les constats concernant l'évènement du vendredi 7 juillet</i>	26
V.1.3	<i>Informations relatives aux produits incompatibles</i>	26
V.2	Les essais réalisés par l'INERIS	27
VI.	Conclusions sur le scénario de l'événement.....	29
VI.1	Scénario	29
VI.2	Facteurs contributifs.....	30
VI.2.1	<i>L'emploi d'une graisse non inerte.....</i>	30
VI.2.2	<i>Le réemploi des galets non-conformes.....</i>	30
VI.2.3	<i>L'absence de recouplement du bassin de rétention</i>	30
VI.2.4	<i>Le monitoring des bennes et l'organisation du chantier.....</i>	30
VI.2.5	<i>La coupure des énergies</i>	31
VI.2.6	<i>La collaboration des salariés aux opérations de secours</i>	31
VII.	Enseignements de sécurité.....	32
VII.1	Réaction du TCCA avec l'eau	32
VII.2	La surveillance de déchets résultant d'un évènement non désiré.....	32
VII.3	Provenance des matières provoquant des mélanges incompatibles.....	32
VIII.	Recommandations de sécurité	33
VIII.1	À destination de l'exploitant.....	33
VIII.2	À destination de l'entreprise de dépollution.....	34
IX.	Annexes.....	35

Rapport d'enquête

Concernant deux incendies au sein de la société HYDRAPRO à
Lédenon (30) les 4 et 7 juillet 2023

I. Rappel sur l'enquête de sécurité

L'enquête technique faisant l'objet du présent rapport est réalisée dans le cadre des articles L. 501-1 à L. 501-19 du Code de l'Environnement. Cette enquête a pour seul objet de prévenir de futurs accidents.

Sans préjudice, le cas échéant, de l'enquête judiciaire qui peut être ouverte, elle consiste à collecter et analyser les informations utiles, à déterminer les circonstances et les causes certaines ou possibles de l'évènement, de l'accident ou de l'incident et, s'il y a lieu, à établir des recommandations de sécurités.

Elle ne vise pas à déterminer des responsabilités. En conséquence, l'utilisation de ce rapport à d'autres fins que la prévention pourrait conduire à des interprétations erronées.

II. Constats immédiats et engagement de l'enquête

II.1 Les circonstances de l'accident

Le mardi 4 juillet 2023 vers 4h10, alors que le site est à l'arrêt, l'alarme incendie se déclenche au sein d'un bâtiment de 2 850m² de l'entreprise HYDRAPRO, située sur la commune de Lédenon (30). Ce bâtiment contient notamment des matières premières permettant la production de galets de chlore pour piscine. L'alarme est transmise à un centre de télésurveillance, qui prévient immédiatement le personnel d'astreinte de l'entreprise. Ce dernier arrive sur les lieux vers 4h45 et alerte les services de secours.

L'employé constate que de la fumée se dégage de l'intérieur du bâtiment et plus particulièrement de bennes de stockage de broyats de produits non-conformes.

L'incendie s'est propagé à des big-bags de matières premières situés à proximité. L'incendie est éteint au moyen de lances à eau par les sapeurs-pompiers.

Dans les heures qui suivent, une société spécialisée dans le traitement des déchets est contactée afin de remettre le site en état.

Le vendredi 7 juillet 2023, le Plan d'Opération Interne (POI) est à nouveau déclenché vers 5h40 en raison d'un dégagement de fumée ayant pour origine 4 bennes ayant servi à récupérer les déchets du premier accident.

La Préfète de département déclenchera le PPI (Plan Particulier d'Intervention) vers 6h30.

Le périmètre de 825m indiqué dans le PPI est bouclé. Les sapeurs-pompiers procèdent au noyage des bennes et des fûts concernés au moyen de lances à eau et du bassin de confinement du site.

Le PPI est levé un peu avant 9h00.

	
<i>Photographie 1 : Vue de la partie hangar couvert du bâtiment D</i>	<i>Photographie 2 : Vue du bassin de rétention des eaux devant le bâtiment D</i>

II.2 Le bilan de l'accident

Concernant l'accident du mardi 4 juillet, l'incendie n'a fait aucune victime. Par précaution, 20 salariés du site, 90 salariés de l'usine mitoyenne VILMORIN et 4 habitants situés dans un rayon de 800m seront confinés jusqu'au début d'après-midi.

Les relevés de mesures d'air autour du site se sont révélés négatifs et ont permis de vérifier l'absence d'effets toxiques dus à la dispersion des fumées dans l'air.

Le bâtiment possédant une rétention des eaux d'extinction, la vanne de barrage a été fermée par le personnel d'astreinte de l'entreprise. Le nettoyage des déchets issus de l'évènement et l'évacuation des eaux du bassin de confinement ont été pris en charge par le prestataire « Séché Urgences Interventions ».

Concernant le second accident du vendredi 7 juillet, l'incendie n'a fait aucune victime. Par précaution, l'usine mitoyenne, un gîte et deux écoles de la commune sont à nouveau fermés de manière préventive suite au déclenchement du PPI.

70 sapeurs-pompiers ont été mobilisés durant l'intervention avec un appui du SDIS¹ des Bouches-du-Rhône.

Les mesures de chlore réalisées par les sapeurs-pompiers sous le vent ont également permis de veiller à l'absence d'impact sur les populations. Pour cet accident également, le recours au bassin de confinement des eaux d'extinctions a permis d'éviter tout impact sur l'environnement.

II.3 Les mesures prises après le second accident

La société chargée du nettoyage a poursuivi son intervention pour évacuer les déchets, selon un protocole ajusté, afin de permettre la reprise d'activité du site dans les meilleurs délais.

¹ Service départemental d'incendie et de secours

II.4 L'engagement et l'organisation de l'enquête

Au vu des circonstances et du contexte de l'accident, le directeur du bureau d'enquêtes et d'analyses sur les risques industriels (BEA-RI) a décidé de l'ouverture d'une enquête technique concernant cet accident.

Les enquêteurs techniques du BEA-RI se sont rendus sur place pour une première reconnaissance des lieux le mardi 26 juillet 2023, où ils ont pu rencontrer les responsables de l'entreprise et du groupe SECHE Urgences Interventions et visiter le site. Des représentants de la DREAL Occitanie étaient également présents.

Un entretien avec des opérateurs du site a eu lieu afin d'échanger sur les conditions de travail, les procédures du site et sur le déroulé de la journée du jour de l'accident, ainsi qu'avec les représentants et les premiers intervenants des sapeurs-pompiers.

Les enquêteurs ont recueilli les témoignages des acteurs impliqués dans l'évènement et dans sa gestion. Ils ont eu, conséutivement à ces entretiens et aux réunions techniques organisées par la suite, communication des pièces et documents nécessaires à leur enquête.

III. Contextualisation

III.1 Présentation de l'activité générale de l'entreprise

La société HYDRAPRO, spécialisée dans les produits de traitement de l'eau pour les piscines a été créée en Haute-Normandie en 2002. Souhaitant se développer et mieux maîtriser sa chaîne d'approvisionnement, HYDRAPRO a choisi d'arrêter d'importer certains de ses produits et notamment les pastilles et galets chlorés et de les fabriquer en France.

L'usine de conditionnement et de stockage de produits chlorés de Lédenon, située à une quinzaine de kilomètres au nord-est de Nîmes, a été mise en service en 2008 par la société BLUE POINT COMPANY (BPC).

Elle est rachetée par la société HYDRAPRO en 2012. Le site constitue l'unique site de fabrication de la société.

Le site est soumis à la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement sous le régime de l'autorisation pour le stockage et l'emploi de substances ou préparations dangereuses pour l'environnement. En 2015, la modification de la réglementation (entrée en vigueur du règlement européen CLP relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage des produits et prise en compte dans le droit français par la création des nouvelles rubriques 4000) entraîne le changement de régime ICPE pour le site qui relève désormais du seuil haut de la directive SEVESO par la règle dite du « cumul » pour les produits dangereux pour l'environnement.

La société HYDRAPRO appartient au groupe YDEO qui détient des filiales dans les domaines de l'hygiène, de l'eau et de l'agroalimentaire.

III.2 Présentation du site de Lédenon

La présentation du site décrite dans cette partie correspond à l'activité telle qu'elle existait au moment des évènements survenus au mois de juillet 2023. Des évolutions ont été apportées depuis cette date². Le site occupe une superficie de 60 280m². La surface actuellement construite couvre 10 650m². L'emplacement des différents bâtiments et zones du site est présenté ci-après.

Deux activités sont réalisées sur le site :

- Une activité de logistique consistant à stocker des produits liquides et solides, les produits liquides provenant d'autres sites ;
- La fabrication et le conditionnement de produits de traitement de l'eau sous forme de galets ou de pastilles de la marque HYDRAPRO à partir de poudres et de sels.

Le site de Lédenon emploie 50 salariés et 12 intérimaires en haute saison.



Figure 1 : Localisation des installations vue Sud-Ouest (Source HYDRAPRO)

Les matières premières (poudres chlorées à base d'acide trichloroisocyanurique (TCCA) ou de sel de sodium d'acide dichloroisocyanurique dishydraté (DCCNa), carbonate de calcium, etc) destinées à l'activité poudre sont stockées dans le bâtiment D.

Les matières premières sont conditionnées soit en big-bags, soit dans des sacs ou cartons sur palette. Ces matières premières sont très majoritairement sous forme pulvérulente. Quelques produits liquides peuvent néanmoins être utilisés et stockés sur palette avec rétention intégrée (de type caillebotis) au sein de ce bâtiment D.

² L'exploitant a depuis apporté des modifications aux modalités de stockage des matières premières et des déchets. Le présent rapport n'a pas vocation à expertiser ces nouvelles modalités de stockage.



Figure 2 : Localisation des installations vue Est (Source HYDRAPRO)

III.3 Présentation des process impliqués dans les accidents

III.3.1 Le bâtiment de la fabrication (Bâtiment D)

L'activité de fabrication consiste en des mélanges de matières premières sous forme de poudre au moyen de mélangeurs. Cette activité est effectuée dans le bâtiment D. Le site est équipé de quatre mélangeurs. Chaque mélangeur est affecté à la fabrication d'un type de formulation afin d'éviter le mélange de produits incompatibles (TCCA³, DCCNa⁴, oxygène actif⁵, poudre vaisselle). Chaque mélangeur est équipé d'un dépoussiéreur situé à l'extérieur du bâtiment de fabrication.

Afin d'éviter les mélanges accidentels de produits, les matières premières sont stockées dans des alvéoles séparées par des murs préfabriqués en T. Chaque allée de produit est repérée par un affichage.

³ L'acide trichloroisocyanurique (TCCA) est un nouvel agent de blanchiment désinfectant efficace. Il est souvent vendu sous forme de comprimés, de poudre et de granulés. Il présente les avantages d'une teneur en chlore efficace élevée, d'une stérilisation et d'une efficacité de blanchiment élevées, d'un stockage et d'un transport stables. Le TCCA est un composé organique.

⁴ Le dichloroisocyanurate de sodium (DCCNa) est une source stable de chlore libre. Il est utilisé comme désinfectant, biocide antibactérien, anti-algue et désodorisant industriel. Il constitue le chlore choc utilisé comme biocide pour la désinfection de l'eau des piscines. Le DCCNa produit des solutions acides, contrairement aux autres produits chlorés, tel que l'hypochlorite de sodium (eau de Javel), qui produisent des solutions alcalines.

⁵ Monopersulfate de potassium



Photographie 2 : Vue d'ensemble des stockages des matières premières séparées par des murs bétons et identification des allées au mur.

L'atelier fonctionne avec 1 superviseur et 2 opérateurs, qui travaillent en permanence en binôme. Les horaires de travail sont de 8h à 16h sauf l'été (6h à 14h en été).

Les opérations effectuées sont uniquement des opérations de mélange par le biais d'agitateurs. Aucun chauffage des produits n'est réalisé et l'introduction de ces derniers est effectuée manuellement par le sommet des mélangeurs. Un mélange dure environ 45 secondes. L'entreprise réalise en moyenne 20 à 25 mélanges/jour en haute saison et 8 à 10 en basse saison.

La formation des opérateurs aux dangers des produits manipulés se fait sur le modèle du compagnonnage. Une demi-journée de formation annuelle est délivrée concernant les produits incompatibles.

Les produits fabriqués sont ensuite transférés dans deux ateliers distincts de conditionnement au sein du bâtiment A.



Figure 3 : Synoptique du process de fabrication (Source HYDRAPRO)

Photographie 3 : Vue d'un mélangeur au bâtiment D

Etape 1 : Acheminement des big-bags de matières premières du lieu de stockage vers le mélangeur.

Etape 2 : Pesée et appoint des autres matières premières en sacs. Un logiciel indique tous les composants qui doivent être mélangés ensemble.

Etape 3 : Introduction des matières premières dans le mélangeur et agitation.

Etape 4 : Analyse de la conformité. A la fin de la fabrication, un échantillon est prélevé afin de procéder à l'analyse et à la validation du produit.

Etape 5 : Stockage intermédiaire en big-bag ou en benne avant pastillage et conditionnement.

III.3.2 Le bâtiment du conditionnement (Bâtiment A)

Le conditionnement consiste à compacter les mélanges issus de la fabrication en vue de leur donner la forme de galets ou de pastilles pour faciliter leur commercialisation et leur emploi. Les pastilles et les galets sont ensuite rangés dans leur packaging de commercialisation (seau). Les pastilles et galets présentent des compositions et des poids différents (3,3g, 20g et 250g) car ils ne répondent pas exactement aux mêmes usages en matière de traitement (traitement choc ou traitement sur la durée). Ils sont constitués généralement d'une substance de base à laquelle sont ajoutés des additifs. Le conditionnement consiste à amalgamer ce mélange de poudres, et aucune réaction chimique ne se produit à ce niveau.

Pour la suite du rapport, nous désignerons sous le terme générique de galet aussi bien le galet que la pastille.

Le bâtiment de conditionnement abrite une salle des presses comprenant 5 presses, qui produisent les galets de chlore. Les personnels travaillent sous cagoule ventilée dans cette partie du bâtiment conditionnement.

L'atelier fonctionne avec 1 superviseur, 2 conducteurs de ligne et 2 opérateurs par presse qui travaillent en permanence en binôme. Un conducteur de ligne dédié au réglage des machines se trouve dans la salle des presses en permanence. Un big-bag génère environ 2h30 de travail pour être conditionné en galets.

 <p>Conditionnement</p> <p>Le diagramme illustre le processus de conditionnement en quatre étapes : 1. Acheminement des big-bags ou des bennes de produits semi-finis au-dessus des presses. 2. Pastillage : Les poudres sont compactées en pastilles (de 3,3g à 20g) ou en galets de 125g, 250g ou 500g. 3. Mise en seaux : Conditionnement en pots ou seaux de 500g à 25kg. 4. Palettisation : Préparation des palettes pour l'expédition.</p>	 <p>Photographie 4 : Vue de la salle des presses au bâtiment A</p>
<p>Figure 4 : Synoptique du process de conditionnement (Source HYDRAPRO)</p>	

Etape 1 : Acheminement des big-bags ou des bennes de produits semi-finis au-dessus des presses. Acheminement des emballages vers le poste de conditionnement.

Etape 2 : Pastillage. Les poudres peuvent être compactées en pastilles (de 3,3g à 20g) ou en galets de 125g, 250g ou 500g.

Etape 3 : Mise en seaux. Conditionnement en pots ou seaux de 500g à 25kg.

Etape 4 : Palettisation avant expédition.

III.3.3 La gestion des rebuts et des produits non-conformes

Afin de limiter la perte de produit et la production de déchets dangereux, l'exploitant a fait le choix de réintroduire dans le procédé de fabrication une partie des déchets récupérés et des produits non-conformes. Cela concerne :

- Les galets abîmés ou les galets qui présentent des défauts en termes de tenue ou de compacité, appelés "produits non-conformes". Les galets abîmés et non-conformes sont broyés avant d'être réincorporés dans le big-bag sous forme de poudre (à l'étape 1 de la figure 3). Ce broyage a lieu dans l'atelier de conditionnement.
- Les poudres récupérées lors des opérations de nettoyage des installations.

La poudre est ramassée à la pelle et à la balayette et elle est tamisée :

- ✓ Si la poudre présente dans le seau ne semble pas souillée où comporter de corps étrangers (pas de présence de bois ou de plastique par exemple), elle est remise dans le big-bag de matière première ou celui en cours de fabrication ;
- ✓ Si la poudre est trop sale après tamisage, elle devient "un rebut" et elle est mise en destruction dans des seaux de rebuts de 5kg. Ces seaux sont ensuite déposés dans l'une des 4 caisses palette correspondantes au produit concerné et situées dans l'alvéole correspondante (acide, base, TCCA, DCCNA).

- Le produit récupéré au niveau des filtres des dépoussiéreurs.

Une petite quantité finit donc en rebuts de fabrication et sera éliminée. Sur une production de l'ordre de 12 à 15 tonnes, HYDRAPRO estime qu'une quantité de 400 Kg de rebuts environ est générée.

Les galets broyés, la poudre tamisée et la poussière récupérée sont stockés dans les bennes que nous appellerons benne de "chlore recyclé".

Les seaux contenant les rebuts sont identifiés par une étiquette de sécurité et déposé dans la caisse palette identifiée de son côté par un code couleur :

- ✓ Acides : couleur rouge
- ✓ Bases : couleur verte
- ✓ Chlore (DCCNA ou TCCA) : couleur jaune

Concernant les emballages, seuls les big-bags de TCCA sont récupérés, les autres sont passés en destruction.



Photographie 5 : Zone des rebuts de production au sein du bâtiment D (fabrication) (Source : HYDRAPRO)

IV. Déroulement des évènements

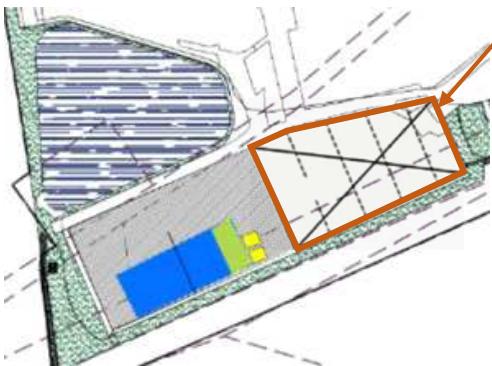
IV.1 Déclenchement de l'évènement du 4 juillet

Le premier évènement a débuté le mardi 4 juillet vers 4h10 au niveau de la zone de stockage des big-bags de matières premières de TCCA dans le bâtiment de fabrication (bâtiment D). Le bâtiment était fermé depuis le lundi 3 juillet à 16h, après une journée de fabrication normale.

	
<p>Photographie 6 : La porte latérale du bâtiment D et un stockage de big-bags sur palettes bois (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 7 : Vue d'un retour de benne de chlore recyclé vers le bâtiment de fabrication (Source HYDRAPRO)</p>

A la fin de la journée de production du lundi, à 15h50, deux bennes de "chlore recyclé" provenant du broyage de galets non-conformes sont transportées par le biais de chariots élévateurs du bâtiment A (conditionnement) vers le bâtiment D (fabrication) afin d'être réintégrés à la fabrication le lendemain. Les bennes sont stockées à proximité des big-bags de TCCA. Le site est mis sous alarme à 17h30.

Dans la nuit, l'une des deux bennes monte en température. Le phénomène produit de la fumée et la montée en température de la benne provoque l'incendie des big-bags stockés à proximité.

	
<p>Figure 5 : Le bâtiment D comprend 2 zones, l'une à droite couverte par une toiture métallique, et l'autre à gauche, fermée, où l'on peut voir la localisation des 2 bennes de « chlore recyclé » et des big-bags de TCCA le 4 juillet (en jaune).</p>	<p>Photographie 8 : La partie droite semi-ouverte du bâtiment D, couverte par une toiture métallique (Source BEARI)</p>

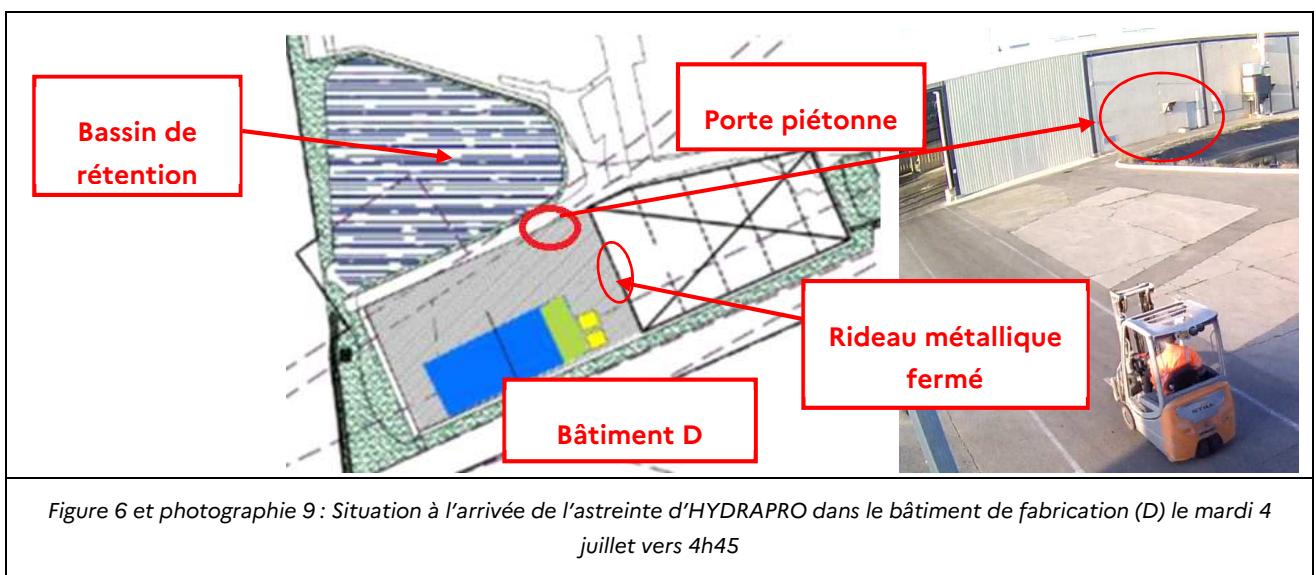
L'évènement va ainsi impliquer 2 bennes de "chlore recyclé" et 6 big-bags de TCCA d'une tonne chacun, situés à proximité.

La société SECHE Urgences Interventions, mandatée par HYDRAPRO, a missionné un personnel le mardi en fin de matinée afin de réaliser une première évaluation de la situation. Les premiers moyens opérationnels se sont ensuite présentés sur site le mardi vers 23h et ont commencé à nettoyer la zone à partir du mercredi 5 juillet matin. Une des opérations réalisées a consisté à ramasser les restes de produit, devenus pâteux après avoir été mélangés aux eaux d'extinction, et les ont stockés dans des bennes métalliques.

Dans la soirée du jeudi 6 juillet, une seconde réaction va se produire dans les 4 bennes métalliques ayant servi à recueillir le mélange pâteux composé de poudre de TCCA et des eaux d'extinction, ce qui va conduire à un second accident qui entraînera le déclenchement du PPI du site. Il ne sera maîtrisé que le vendredi 7 juillet au matin.

IV.2 L'intervention des secours publics du mardi 4 juillet

La demande de secours aux sapeurs-pompiers concernant la première intervention est réalisée **le mardi 4 juillet** à 4h56 par le personnel d'astreinte d'HYDRAPRO, et les premiers engins des sapeurs-pompiers se présenteront sur le site à 5h16.



Les fiches de sécurité et l'état des stocks des matières premières présentes dans le bâtiment D sont transmis aux sapeurs-pompiers rapidement, et ces derniers coupent l'alimentation électrique du bâtiment vers 5h30.

Vers 5h40, le dégagement de fumées est en baisse, et les sapeurs-pompiers pénètrent dans le bâtiment sous protection respiratoire vers 5h55 par la porte piétonne. Ils aperçoivent un point chaud dans l'alignement de cette dernière. Suite à la coupure de l'électricité, les sapeurs-pompiers ne peuvent pas ouvrir le rideau métallique, ce dernier ne possédant pas de dispositif de débrayage manuel. Cette ouverture aurait permis d'accéder à l'intérieur du bâtiment D au moyen de chariot élévateur. Le chef d'entreprise déclenche le POI à 6h12 et une société spécialisée est contactée afin de réaliser des mesures de pollution en vue d'évaluer les risques pour les personnes et l'environnement.

Vers 7h, les sapeurs-pompiers pénètrent dans le bâtiment par la porte piétonne au moyen d'une lance avec solution moussante et en ressortiront moins d'une dizaine de minutes après.

L'ouverture du rideau métallique du bâtiment D est réalisée vers 8h avec difficulté compte-tenu de l'absence de courant dans le bâtiment. La décomposition à l'origine des fumées est localisée à l'entrée du bâtiment au niveau de l'une des bennes de "chlore recyclé". Cette ouverture permettra aux personnels de l'entreprise de pénétrer dans le bâtiment au moyen d'un chariot élévateur, accompagnés par les sapeurs-pompiers, afin de vider le bâtiment des stocks restants.

Vers 8h55, d'autres big-bags proches de la benne impactée fument par le dessous, ce qui laisse penser que la réaction à l'intérieur de cette dernière s'est propagée aux big-bags par projection de matière chaude. Ces derniers sont alors arrosés au moyen d'une lance à eau.

A 9h02, l'arrosage est arrêté afin de sortir les produits non impactés présents dans le bâtiment. Cependant, il ne sera pas possible de déplacer les 5 big-bags noyés à l'eau car leurs palettes de transport, trop endommagées, ne sont plus utilisables par les chariots élévateurs. L'arrosage reprendra vers 9h25.

Le big-bag le plus impacté ayant été déplacé à l'extérieur sera éventré vers 10h et arrosé abondamment.

Vers 11h25, les 5 big-bags impactés par l'incendie sont éventrés et leur contenu étalé au sol, arrosé par les pompiers.

Vers midi, il n'y a plus de fumée qui s'échappe du bâtiment. Le volume des eaux d'extinction dans le bassin de rétention est estimé à 250 m³ environ.

Le confinement des riverains est levé vers 12h45 et les sapeurs-pompiers quittent le site à 13h30 après avoir réalisé un point de situation avec l'exploitant qui missionne SECHE Urgences Interventions pour la remise en état des bâtiments dégradés.

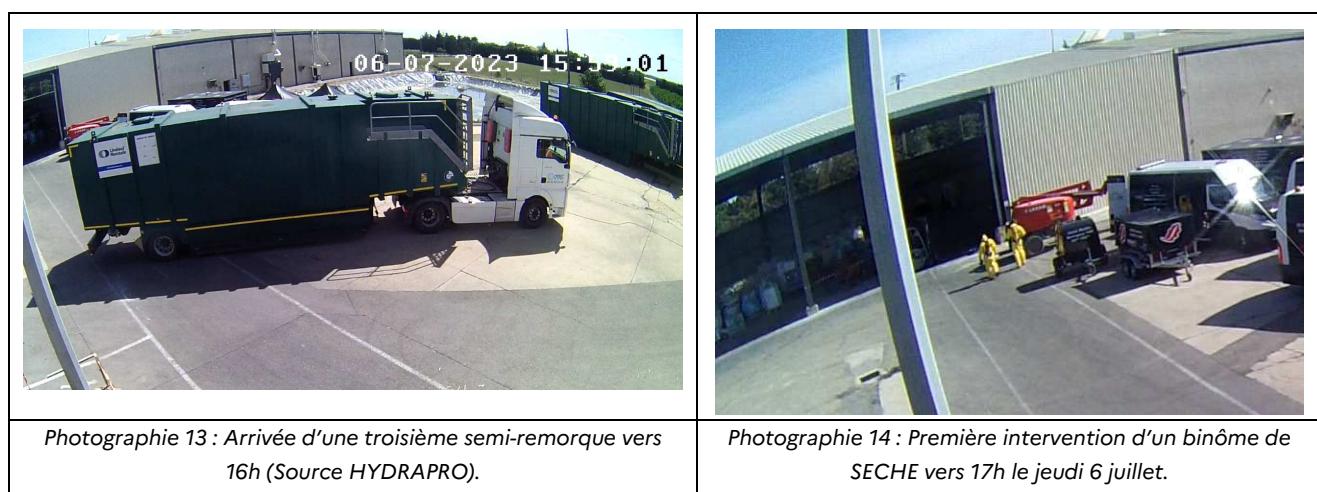
	
<p>Photographie 10 : Photo de l'intérieur du bâtiment de fabrication à 6h le mercredi 5 juillet 2023 (Source : HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 11 : Evacuation du stockage restant à l'intérieur du bâtiment sur la partie gauche du hangar le jeudi 6 juillet matin (Source : HYDRAPRO)</p>

IV.3 Déclenchement de l'événement du 7 juillet

La société SECHE Urgences Interventions se présente sur site vers 23h le mardi 4 juillet, et mettra en place du matériel d'extraction d'air afin de pouvoir commencer rapidement la remise en état du bâtiment D.

Le mercredi 5 juillet au matin, ils procèdent à l'évacuation du stockage restant dans le bâtiment de fabrication pour faciliter le nettoyage de ce dernier.

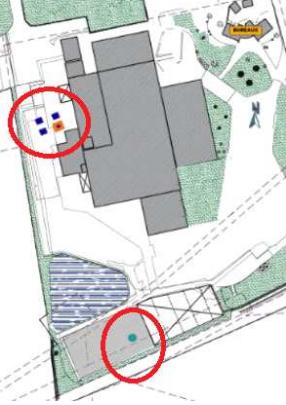
Le mélange pâteux de déchets de chlore résultant des big-bags éventrés est alors ramassé et stocké dans 4 bennes et 4 fûts métalliques, qui seront entreposés dans le bâtiment de fabrication.



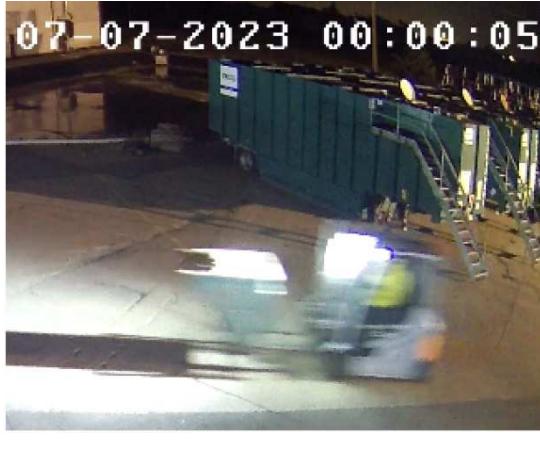
Vers 19h30, un dégazage se produit dans l'une des bennes et plusieurs détonations suivent.

A 20h30, une benne est en décomposition, une seconde démarre et les 2 dernières ne présentent pas de signes de dégradation à ce moment.

A 20h50, les 4 bennes seront évacuées du bâtiment fabrication vers la zone d'emballage (cf. figure 8) et vont poursuivre leur décomposition.

	
<p>Figure 7 : Le jeudi 6 juillet à 19h30, les 4 bennes et les 4 fûts sont situés dans le bâtiment D. Un début de décomposition survient dans la 2^{nde} benne (entourée en rouge – couleur orangée) (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Figure 8 : Entre 20h30 et 20h50, déplacement des 4 bennes vers la zone d'emballage. Les 4 fûts restent au bâtiment D (Source HYDRAPRO)</p>
	
<p>Photographie 15 : Le jeudi 6 juillet à 20h34, évacuation de la 1^{re} benne fumante de déchets du bâtiment D vers la zone d'emballage (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 16 : Le jeudi 6 juillet à 20h37, évacuation de la 2^{nde} benne de déchets du bâtiment D vers la zone d'emballage (Source HYDRAPRO)</p>
	
<p>Photographie 17 : Le jeudi 6 juillet à 20h43, évacuation de la 3^{ème} benne de déchets (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 18 : Le jeudi 6 juillet à 20h47, évacuation de la 4^{ème} benne de déchets (Source HYDRAPRO)</p>

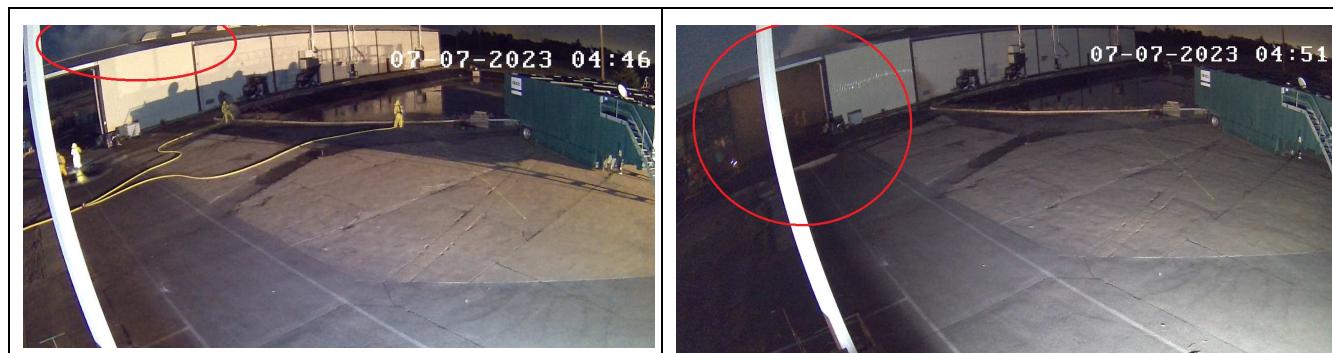
Vers minuit, deux bennes sont ramenées de la zone d'emballage vers le bâtiment D, afin de les protéger du mauvais temps annoncé.

	
<p>Photographie 19 : A 23h54, l'une des bennes est ramenée au bâtiment D (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 20 : A minuit, retour d'une seconde benne au bâtiment D (Source HYDRAPRO)</p>

Vers 1h du matin le vendredi 7 juillet, après plusieurs actions inefficaces d'extinction et de noyage des 2 bennes ayant réagi à ce moment, l'entreprise SECHE Urgences Interventions fait appel aux sapeurs-pompiers pour du prêt de matériel afin d'essayer une nouvelle stratégie : déplacer les bennes vers le bassin afin de les noyer à l'eau tout en récupérant les eaux d'extinction. Les sapeurs-pompiers, qui ont fourni le matériel et validé la stratégie d'intervention de SECHE Urgences Interventions, quittent le site vers 3h après avoir vérifié que le matériel mis en place était bien opérationnel.

	
<p>Photographie 21 : Vers 00h15, les abords du bassin sont rangés et les pompiers mettent du matériel à disposition de SECHE.</p>	<p>Photographie 22 : Vers 4h, les équipes de SECHE remplissent le bassin avec des lances à eau (Source HYDRAPRO)</p>

La préparation de cette opération va être longue, et vers 4h45, les équipes de SECHE Urgences Interventions constatent que le bâtiment fabrication est rempli de fumées, dont une partie s'évacue en toiture (la fumée est visible en toiture une dizaine de minutes avant cette heure sur les caméras de vidéosurveillance). Quelques minutes après, des flammes sont visibles à la caméra thermique dans le bâtiment.



Photographie 23 : A partir de 4h35, de la fumée s'échappe en toiture du bâtiment (cercle rouge) par les exutoires de fumées

Photographie 24 : Vers 4h50, la fumée envahit le hall sous toiture du bâtiment D (Source HYDRAPRO)



Photographie 25 : Vers 5h, la production de fumées est importante (Source HYDRAPRO)

Photographie 26 : A partir de 5h05, l'intensité des fumées va baisser progressivement sous l'action des lances.

IV.4 La seconde intervention du SDIS du vendredi 7 juillet

Les sapeurs-pompiers sont à nouveau alertés à 4h56, et se présentent sur le site à 5h21.

Des mesures de chlore seront réalisées tout au long de la nuit. Elles qui atteignent 2,85 ppm⁶ en limite de propriété, en valeur maximale relevée. Le confinement de VILMORIN et du mas de GLEYZE, établissements situés à proximité, est réalisé et le PPI est déclenché à 6h.

Vers 7h, les équipes de SECHE Urgences Interventions déplacent les 2 bennes qui étaient restées à la zone d'emballage pour les déposer au bord du bassin. L'une des bennes est en décomposition et fumante.

Les pompiers mettent en place une lance queue de paon en bord de bassin afin de diluer les fumées produites par la benne.

⁶ Le seuil des effets irréversibles est de 19 ppm pour une durée d'exposition de 60 min et de 110 ppm pour une durée d'exposition de 1 min.



Vers 7h30, les sapeurs-pompiers sortent les 4 fûts de 200 Kg et les 2 bennes de 800 Kg du bâtiment de fabrication.



Entre 8h et 8h30, les bennes seront basculées, vidées et nettoyées au bassin de rétention, puis les fûts suivront.

<p>Photographie 29 : A 7h32, l'évacuation de la première benne fumante et des 3 fûts fumants est réalisée du bâtiment D vers le bassin (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 30 : A 7h38, les 4 bennes (dont 3 sont fumantes) et les 4 fûts sont positionnés devant le bassin (Source HYDRAPRO)</p>

Les vidanges de l'ensemble des contenants (bennes et fûts) sont terminées vers 8h50. Le noyage sous grandes eaux de l'intégralité des produits a pour effet de stopper le processus de décomposition en cours.

	
<p>Photographie 31 : A 7h57, arrosage de la benne fumante et dégagement de fumées blanches (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 32 : A 8h, une première benne est vidangée dans le bassin (Source HYDRAPRO)</p>

	
<p>Photographies 33 et 34 : A 8h01, vidange de la première benne réalisée et rinçage à la lance du fond de benne.</p>	

	
<p>Photographie 35 : A 8h30, vidange de la 4^{ème} benne avec présence d'un composé solide en fond de benne. Les 3 dernières bennes ne produiront pas de dégagement de fumée lors de leur vidange. La vidange des 4 fûts suivra.</p>	<p>Photographie 36 : Vers 9h, les contenus des bennes ont été immergés (Source HYDRAPRO)</p>

	
<p>Photographie 37 : 2 des bennes impactées par la décomposition après intervention (Source SECHE Urgences Interventions)</p>	<p>Photographie 38 : Vue de l'intérieur de l'une des bennes après intervention (Source SECHE Urgences Interventions)</p>

Le PPI est clôturé à 9h.

Une société spécialisée est appelée durant la nuit pour réaliser des mesures de pollution de l'air et des sols dans la matinée.

V. Compte-rendu des investigations menées

V.1 Reconnaissance de terrain

V.1.1 Les constats concernant l'évènement du mardi 4 juillet

Le lundi 3 juillet, veille du premier accident, un superviseur et deux opérateurs travaillaient en fabrication (bâtiment D) où 2 mélangeurs fonctionnaient : un premier de TCCA et un second de monopersulfate de potassium (1723).

Le lieu d'origine identifié de l'évènement du mardi 4 juillet 2023 est une benne de chlore recyclé de TCCA. Elle avait été ramenée au bâtiment D (fabrication), en fin de journée de production, comme le prévoit la procédure.

Dans le bâtiment fabrication, quatre gammes de produits ont été mélangés le lundi 3 juillet, qui sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Code produit	Désignation	Composition	Quantités fabriquées (Kg)
\$F1723	Oxygène choc SPA	Monopersulfate de potassium	800
\$F2010	TCCA – Chlore choc Fabrication pour pastillage	Carbonate de sodium	8631
\$F2049	TCCA – Chlore multi sans acide borique	Sulfate d'aluminium Sulfate de calcium Sulfate de cuivre	5520
\$F2058	TCCA – Chlore lent sans acide borique	Sulfate de calcium Acide adipique	9783
Total fabriqué le 3 juillet en kilogrammes			24 734

Deux mélangeurs ont été utilisés pour fabriquer les produits à base de TCCA d'une part et de monopersulfate de potassium d'autre part. En effet, le monopersulfate de potassium (\$1723)⁷ n'est pas compatible avec les autres matières premières présentes, utilisées en fabrication. Par conséquent, ces produits ne doivent pas être mélangés.

C'est pourquoi, dans le bâtiment conditionnement (bâtiment A), les galets à base de monopersulfate de potassium sont pressés dans un atelier distinct.

La procédure de recyclage du monopersulfate est identique à celle du TCCA. Les produits non-conformes de cette gamme (et/ou la poudre récupérée) sont réincorporés dans la benne de fabrication ou dans la benne de recyclage, spécifique à cette formule et identifiés.

	
<p>Photographie 39 : Benne de chlore recyclé qui retourne dans l'atelier fabrication en fin de journée (Source HYDRAPRO)</p>	<p>Photographie 40 : Benne de monopersulfate de potassium (1723) qui retourne dans l'atelier fabrication en fin de journée (Source HYDRAPRO)</p>

Le lundi 3 juillet, la benne de "chlore recyclé" a été incorporée, conformément à la procédure, dans le big-bag devant servir à fabriquer du chlore choc (2010), qui correspond à la formule la moins concentrée en TCCA (54%).

Les investigations, tirées notamment de la vidéosurveillance, permettent de voir circuler les chariots élévateurs avec les bennes non capotées des différents produits entre le bâtiment A et le bâtiment D, pouvant générer de légers dégagements de poussières dans l'atmosphère lors de chaque passage.

Les investigations ont en outre permis d'apprendre que des mélanges de graisse des machines avec les produits en cours d'empastillage avaient déjà provoqué par le passé des échauffements en salle de presses. Ces événements avaient conduit l'exploitant à réinterroger son fournisseur pour proposer des graisses et des huiles compatibles avec les produits manipulés sur la chaîne. Les enquêteurs ont relevé qu'une intervention de graissage des galets de chaîne avait eu lieu les 28 et 29 juin en salle des presses par un technicien de la maintenance. La chaîne a ensuite fonctionné normalement le 30 juin et le 3 juillet.

Enfin, la récupération des résidus des dépoussiéreurs n'était pas cadré par un mode opératoire précis. Les récipients dans lesquels sont récupérées les poussières des filtres sont identiques, quel que soit le produit récupéré. Les poussières étant elles-mêmes similaires, il est assez facile de confondre les poussières de monopersulfate de potassium et de TCCA.

⁷ Le monopersulfate de potassium est le sel de l'acide de Caro. Ce produit en granulés est un oxydant puissant qui détruit les déchets organiques et les chloramines dans l'eau et réactive ainsi le chlore présent. Son action fugace oblige le rajout d'un algicide concentré.

V.1.2 Les constats concernant l'évènement du vendredi 7 juillet

La société SECHE Urgences interventions a été sollicitée afin de traiter les produits, nettoyer et remettre en état le site de production. L'opération initiale a consisté à récupérer le mélange pâteux de TCCA et à le mettre en benne au cours de la journée du jeudi 6 juillet.

HYDRAPRO avait initialement refusé de mettre le contenu des bennes dans le bassin de rétention par crainte de dégrader la bâche, qui est un bassin de confinement et non un bassin de noyage. La base vie a donc été positionnée à côté du bassin pour intervenir rapidement dans le bâtiment et limiter la gêne des flux logistiques générés par le fonctionnement de l'usine.

Le jeudi vers 19h40, SECHE Urgences Interventions a constaté un échauffement au sein de l'une des bennes, avec une montée en température lente de l'ordre de 1°C toutes les 10 minutes environ⁸.

Compte-tenu de la découverte de cette réaction, il est décidé d'assurer une surveillance de la benne subissant l'échauffement, en ajoutant de l'eau et en maintenant la température à 70°C. Les modalités de surveillance des 3 autres bennes restent imprécises entre minuit et 4 heures du matin et la seconde réaction exothermique d'une benne située à l'intérieur du bâtiment D n'est découverte que tardivement.

V.1.3 Informations relatives aux produits incompatibles

Compte-tenu de la nature de l'événement, les enquêteurs se sont intéressés à la question des mélanges incompatibles susceptibles de se produire sur le site pour les deux événements. Ils ont examiné :

- Pour le premier événement, les procédés de fabrication et les substances mises en œuvre, les produits employés pour l'entretien des machines et des locaux ;
- Pour le second événement, les modalités d'intervention des secours.

Les enquêteurs ont retenu :

- La présence de produits signalés comme incompatibles par l'exploitant et gérés comme tels⁹ dans le bâtiment fabrication la veille de l'accident : le monopersulfate de potassium et le TCCA ;
- La société HYDRAPRO avait eu un départ de feu en 2020 lié à l'ancienne graisse utilisée pour l'entretien des machines. L'entreprise avait alors réalisé trois essais avec trois types de graisses différentes. Le modèle de graisse pour lequel les réactions ont été les plus longues en termes d'apparition de fumées et d'élévation de température a ainsi été retenue. Il convient de noter que les fiches de données de sécurité de ce dernier indiquent bien une incompatibilité avec le TCCA ;
- Lors des entretiens, il a été émis l'hypothèse par SECHE Urgences Interventions que l'émulseur utilisé dans un premier temps lors de la première intervention, aurait pu entraîner une réaction incompatible avec le mélange pâteux stocké dans le bâtiment de fabrication. L'émulseur qui se serait accumulé lors de l'incendie sur la charpente du bâtiment de fabrication, aurait pu, par un phénomène de condensation au petit matin, retomber en gouttelettes sur les bennes de mélange pâteux.

⁸ En l'absence de traçabilité de cette surveillance, il est difficile d'apprécier si la fréquence de mesure était adaptée.

⁹ Pour mémoire, les chaînes de fabrication des produits qui ont des bases de monopersulfate de potassium et de TCCA sont distinctes et recourent à des installations distinctes.

V.2 Les essais réalisés par l'INERIS

Sur la base des informations recueillies pour ces deux événements, le BEA-RI a demandé à l'INERIS de travailler sur les questions suivantes :

- De réaliser des essais sur les produits mis en jeu pour étudier le scénario de contamination avec le monopersulfate de potassium ou la graisse servant à l'entretien des machines ;
- De procéder à une recherche bibliographique sur les produits identifiés pour évaluer la sensibilité du produit à l'eau et confirmer lors du deuxième incident le caractère auto-réactif des déchets récupérés à l'issue de l'intervention des sapeurs-pompiers.

Les produits qui ont été testés étaient identiques à ceux impliqués lors des deux événements. Ils ont été fournis par la société HYDRAPRO.

Plusieurs hypothèses de contaminations ont été envisagées : contamination du TCCA par du monopersulfate de potassium (par dépôt de poussières ou par versement accidentel des poussières issues des dépoussiéreurs), en présence ou non d'humidité, contamination des galets par de la graisse utilisée pour l'entretien des presses.

Trois méthodes d'analyses ont été utilisées pour tester les échantillons reconstitués à partir des scénarios de contamination précités :

- Des analyses thermiques en calorimètre différentiel à balayage (DSC) ont été réalisées afin d'étudier la stabilité thermique des échantillons étudiés ;
- Des analyses thermiques en calorimètre C80 ont été réalisées sur différents échantillons de TCCA seul, afin d'étudier l'influence de l'humidité sur sa réactivité, et avec le monopersulfate de potassium ;
- Des analyses thermiques en calorimètres ARSST (Advanced Reactive System Screening Tool) et VSP II (Vent Sizing Package II) qui sont des calorimètres pseudo-adiabatiques destinés à l'étude d'emballages de réactions exothermiques. Les tests en VSPII ont été réalisés sur les échantillons ayant conduit aux effets thermiques les plus violents lors des essais ARSST.

Le rapport d'analyse de l'INERIS est porté en annexe de ce rapport. Le BEA-RI en retient les éléments qui suivent.

En premier lieu, les essais ont montré que le TCCA est stable thermiquement jusqu'à environ 267°C, et le monopersulfate de potassium est stable à 106°C, températures auxquelles ils se décomposent en libérant une forte quantité d'énergie.

Le TCCA en présence d'eau (21% en masse) est stable thermiquement jusqu'à 82°C. Il est donc plus instable en présence d'eau.

Par ailleurs, les résultats obtenus tendent à confirmer l'interaction chimique entre le TCCA et le monopersulfate de potassium avec un effet catalytique sur la décomposition du TCCA (stabilité thermique jusqu'à 148°C). En présence d'humidité, le mélange présente une stabilité thermique jusqu'à 47°C. Le mélange se décompose en libérant une importante quantité d'énergie (de l'ordre de 2206 J/g). Les essais mettent donc en évidence une forte réactivité du TCCA et du monopersulfate de potassium à partir d'une certaine température. Cependant, ces substances ne sont pas connues pour être auto-réactives. Elles sont stables thermiquement et ne semblent pas pouvoir se décomposer en conditions normales, à moins de présenter un caractère auto-réactif rendu possible par un facteur d'échelle (mais

les essais réalisés n'ont pas permis de révéler l'existence d'un tel mécanisme à l'échelle de l'expérimentation).

L'INERIS a aussi comparé la réactivité de 3 types de galet de chlore qui avaient été produits la veille de l'incident avec celle du TCCA seul. Les essais, réalisés avec différentes conditions d'humidité, ont montré que la réactivité des galets, constitués principalement de TCCA et d'additifs, est différente de celle du TCCA, mettant en évidence l'influence des additifs. Toutefois, les essais en ARSST de ces galets avec le monopersulfate de potassium ne contreviennent pas aux constats qui ont été dressés lors des essais entre le TCCA et le monopersulfate de potassium (effet catalytique mais pas de décomposition ou d'auto-réaction en condition normale).

Il en ressort qu'une contamination accidentelle entre les différentes matières premières détenues au sein de la société ne semble pas être une hypothèse possible, même dans des conditions d'humidité relative de l'air à 65%. Ces résultats permettent donc d'écartier l'hypothèse d'une contamination du TCCA par simple dispersion de poussières de monopersulfate de potassium.

L'INERIS a ensuite procédé à des essais entre le galet identifié comme étant le plus réactif¹⁰ mélangé à un échantillon de la graisse utilisée sur le site (10% de graisse en masse¹¹), afin d'évaluer l'influence de la graisse sur la réactivité des galets.

Les essais montrent que la graisse semble avoir une forte interaction sur la réactivité des galets d'un point de vue de la température de démarrage de leur décomposition et de l'énergie globale libérée.

Le galet de chlore lent, le plus concentré en TCCA, est celui qui présente les effets les plus importants en termes de cinétique de décomposition et le profil le plus réactif lorsqu'il est mélangé à la graisse.

L'INERIS a mis en évidence un effet catalytique encore plus important que le monopersulfate de potassium : "La vitesse maximale de montée en température (donc la cinétique de décomposition) du mélange de chlore lent avec la graisse est supérieure d'un facteur de 16 à celle du chlore lent seul et d'un facteur de 4 à celle du chlore lent en mélange avec le monopersulfate de potassium".

Un dernier essai en calorimètre a mis en évidence le caractère auto-réactif du mélange à une température proche de l'ambiente (50-53°C)¹² qui a donné lieu à un auto-échauffement lent et progressif avant de produire un emballlement thermique à partir de 80°C.

L'INERIS considère donc que cet essai "tend donc à rendre plausible l'hypothèse selon laquelle une masse de galets de chlore broyés et contaminés par de la graisse dans le volume de 1 m³ pourrait s'auto-échauffer. Le volume et la nature solide du produit peuvent rendre possibles les conditions selon lesquelles la chaleur dégagée par cette masse contaminée serait supérieure à la chaleur évacuée par conduction thermique. Ainsi, l'auto-échauffement de cette masse aurait pu fournir l'énergie nécessaire pour initier la

¹⁰ Les galets de chlore sont constitués de TCCA et d'additifs. Ils ont des formulations différentes qui leur confèrent des propriétés réactionnelles différentes. Le chlore lent est celui qui est monté le plus en température lors de l'essai ARSST.

¹¹ Pour procéder à l'essai, il a été nécessaire de fixer une teneur de graisse. Elle a été choisie arbitrairement, suffisamment faible pour se rapprocher d'un scénario de contamination accidentel tout en étant suffisamment élevée pour permettre l'observation d'un phénomène réactionnel dans le délai prévu pour l'expérience. Elle a conduit à constater le caractère auto-réactif du mélange.

¹² La température de 50 °C est la température minimale à laquelle l'équipement peut fonctionner car le calorimètre VSP est prévu pour des emballages de réactions à des hautes températures (jusque 350 °C). Bien que l'expérience ait nécessité de se placer dans des conditions de température qui sont très conservatives par rapport aux conditions de températures réelles, cela a permis de mettre en évidence cette réaction, induite par la graisse, lente mais présente. A plus basse température, la réaction se produit toujours, mais de manière plus lente encore. Si cette réaction se déroule au cœur de la benne, la balance thermique (dégagement de chaleur – refroidissement extérieur) peut mener à une accumulation de chaleur.

décomposition thermique de galets de chlore non contaminés à proximité et ensuite conduire aux effets observés lors du premier incident".

Concernant le deuxième événement lié à la gestion des déchets, les essais produits par l'INERIS démontrent qu'un volume d'eau peu important, ajouté à du TCCA, a un impact sur la réactivité du TCCA confirmant les informations de la littérature et des fiches de données de sécurité. Dans les conditions de stockage des déchets de TCCA et d'eau (pâte humide saturée), ces caractéristiques sont susceptibles de conduire à un échauffement de la masse et générer des projections de matières comburantes.

VI. Conclusions sur le scénario de l'événement

VI.1 Scénario

Le premier incident, survenu dans la nuit du mardi 4 juillet, a consisté à un dégagement de fumées accompagné d'un départ de feu ayant pris naissance dans une benne de stockage d'environ 1m³ de chlore recyclé composé essentiellement de poudre de galets de chlore constitués principalement de TCCA (acide trichloro-cyanurique).

Les enquêteurs privilégient l'hypothèse d'une contamination des galets par la graisse employée dans les opérations de graissage des presses utilisées pour la fabrication des galets. Cette contamination aurait pu se produire à l'issue d'une opération de graissage ou accidentellement dans l'atelier.

Le BEA-RI n'exclut pas pour autant l'hypothèse d'un versement d'une quantité significative de monopersulfate de potassium dans la benne de galets de chlore et d'une montée en température au cœur de la benne (versement du seau de poussières de filtre dans la mauvaise benne).

Au vu des résultats d'expertise, le BEA-RI écarte l'hypothèse d'une contamination des broyats de galets de chlore par du monopersulfate de potassium par simple dépôt de poussière.

Les tests réalisés en laboratoire confirme l'auto-réactivité du mélange et le délai de montée en température qui expliquerait le déclenchement retardé de la réaction. Une fois initiée, la réaction a permis d'atteindre la température d'instabilité thermique des broyats de galets de chlore présents dans la benne.

L'incendie s'est ensuite rapidement propagé à la benne voisine puis vers des big-bags de TCCA situés à proximité.

A leur arrivée, les sapeurs-pompiers sont intervenus pour neutraliser ce départ de feu, en utilisant dans un premier temps de l'eau mélangée à de l'émulseur pendant une courte durée, puis uniquement de l'eau après avoir fait évacuer en lien avec des salariés de l'exploitant les big-bags de TCCA non impactés. A la fin de l'intervention, les bennes ont été abondamment arrosées et les big-bags impliqués dans l'incendie ont été éventrés, leur contenu épandu sur le sol et noyé à l'eau.

La société de traitement des déchets, SECHE Urgences Interventions, s'est présentée sur le site le mardi 4 juillet à 23h et a pris le relais à partir du mercredi 5 juillet pour nettoyer le site.

Une de leur première action a consisté à récupérer la substance pâteuse, épandue au sol, constituée des déchets de poudre de chlore imbibés d'eau et d'impuretés diverses. Ce déchet a été stocké dans 4 bennes d'environ 1m³ chacune.

Dans la soirée du jeudi 6 juillet, des échauffements se produisirent à nouveau dans ces bennes de déchets nécessitant une nouvelle intervention des sapeurs-pompiers. Les déchets seront cette fois-ci noyés dans le bassin de rétention situé à proximité du bâtiment de fabrication.

Les essais menés par l'INERIS ont confirmé que lorsque le galet de chlore est mis en présence d'eau, la réaction exothermique qui s'opère peut produire une montée en température d'autant plus significative qu'il y a moins d'eau pour dissiper la chaleur. Dans certains cas extrêmes, cela peut conduire à des phénomènes de surchauffe ou de décomposition dangereuse. Deux éléments sont donc importants : la quantité d'eau et les conditions de dissipation de la chaleur. Il convient de rajouter que le déchet pâteux présent au sol était constitué essentiellement de TCCA mais contenait aussi les additifs présents dans les galets, des résidus d'incendie et une très faible quantité d'émulseur, autant d'éléments qui jouent un rôle de catalyseur de réaction du TCCA et d'abaissement de sa température de stabilité thermique.

Le BEA-RI considère que les conditions étaient réunies pour qu'une réaction exothermique latente soit déjà présente lorsque l'entreprise de dépollution a pris possession des lieux. Le stockage en benne a considérablement diminué la capacité de dissipation de la chaleur (réduction de la surface d'échange avec l'air et augmentation de l'épaisseur de produit). C'est donc le mode de conditionnement qui a favorisé le redémarrage des réactions exothermiques dans les bennes que seule une dilution aura permis de stopper.

VI.2 Facteurs contributifs

Pour rappel, un facteur contributif est un élément qui, sans être déterminant, a pu jouer un rôle dans la survenance, l'aggravation ou la mitigation des effets de l'accident.

VI.2.1 L'emploi d'une graisse non inerte

L'exploitant a fait le choix d'une graisse qui semble avoir une forte interaction sur la réactivité thermique du TCCA et qui présente une faculté à l'auto-échauffement dans une plage de température proche de l'ambiant. Dans l'hypothèse privilégié, cette propriété a joué un rôle essentiel.

VI.2.2 Le réemploi des galets non-conformes

La pratique qui consiste à broyer les galets non-conformes pour les réutiliser en fabrication est une pratique qui présente des avantages en termes de réduction des déchets et d'emploi rationnel des matières premières. Il peut être toutefois vecteur de contamination si les contrôles ne sont pas suffisants pour écarter le réemploi de produits souillés.

VI.2.3 L'absence de recouplement du bassin de rétention

L'unique solution de neutralisation a consisté à diluer les déchets dans un grand volume d'eau. Le bassin de rétention n'était pas en eau à cette époque de l'année, et, n'étant pas recoupé en plusieurs sous-bassins, les sapeurs-pompiers ont dû utiliser des quantités d'eau importantes et allonger le temps de remplissage du bassin inutilement, pour atteindre une hauteur permettant une bonne dilution du produit.

VI.2.4 Le monitoring des bennes et l'organisation du chantier

Le produit pâteux récupéré par SECHE Urgences Interventions après le premier accident a été stocké dans des bennes, à l'intérieur d'un bâtiment, avec une surveillance limitée ou qui ne s'est pas révélée suffisante au regard de la reprise de la réaction.

L'organisation du chantier et du matériel d'intervention autour du bassin de rétention a aussi été un facteur limitant dans la mise en œuvre de la solution de neutralisation, dans la mesure où il a fallu déplacer la totalité du matériel pour avoir accès au bassin de rétention et pouvoir réaliser les premiers essais de débit des lances, en vue de procéder au noyage des bennes. Le BEA-RI a relevé toutefois que le dispositif a été positionné à cet endroit à la demande de l'exploitant afin de ne pas être trop éloigné du lieu du sinistre tout en limitant la gêne des flux logistiques de l'entreprise, dont l'activité était maintenue durant l'intervention de SECHE Urgences Interventions.

Ces éléments ont cependant retardé la mise en œuvre de la solution définitive.



Photographie 41 : Installation de la base de vie de SECHE Urgences Interventions le jeudi 6 juillet (Source HYDRAPRO).

VI.2.5 La coupure des énergies

La coupure des énergies d'un site où un sinistre a pris naissance fait partie des réactions immédiates des sapeurs-pompiers. Sur un site industriel, cette décision se prend généralement après un échange entre le commandant des opérations de secours des pompiers et l'industriel, ou son représentant, qui a connaissance des répercussions sur le process et/ou le fonctionnement de l'entreprise.

L'absence d'information concernant les conséquences éventuelles de la coupure de l'électricité, afin de mettre le site en sécurité a rendu impossible l'ouverture du rideau métallique permettant l'accès à l'intérieur du bâtiment de fabrication, qui ne possédait pas de dispositif de débrayage manuel.

VI.2.6 La collaboration des salariés aux opérations de secours

Le personnel d'astreinte du site étant arrivé en premier sur les lieux le mardi 4 juillet est également sapeur-pompier volontaire au sein du centre de secours de secteur, et a pu accueillir et fournir les informations nécessaires aux secours publics s'étant présentés sur les lieux à la suite du premier appel.

Cet accompagnement a été précieux pour le commandant des opérations de secours.

Dans un second temps, les personnels du site ont également participé à l'intervention aux côtés des sapeurs-pompiers en évacuant, sous protection respiratoire, les différents stockages de matières premières présents dans le bâtiment de fabrication à l'aide des chariots élévateurs de l'entreprise.

Cet appui a permis de faciliter l'intervention des sapeurs-pompiers lors de cette opération.

VII. Enseignements de sécurité

VII.1 Réaction du TCCA avec l'eau

Lorsqu'il réagit avec l'eau, le TCCA libère de l'acide hypochloreux (HOCl), une forme active de chlore. En milieu saturé d'eau, le TCCA se dissout rapidement, produisant une concentration élevée de chlore actif, ce qui peut accélérer la réaction et entraîner une décomposition plus rapide du TCCA. Cela favorise la libération de chlore sous forme gazeuse, augmentant les risques de formation de sous-produits dangereux.

En revanche, lorsqu'il n'est pas saturé en eau, la dissolution est plus lente et le TCCA se décompose de manière plus contrôlée, libérant progressivement le chlore actif.

Cette différence de comportement selon le degré de saturation en eau doit être prise en compte pour assurer la sécurité lorsqu'un mélange non maîtrisé survient avec ce type de produit.

VII.2 La surveillance de déchets résultant d'un évènement non désiré

A l'issue de l'intervention des sapeurs-pompiers lors du premier incident, l'entreprise SECHE Urgences Interventions a pris le relais afin de remettre le site en état.

Les déchets de matières premières mélangés à l'eau d'extinction utilisée par les pompiers ont formé un mélange pâteux qui a été stocké dans des bennes métalliques, et mis à l'abri sous hangar couvert et fermé, avec une surveillance limitée. Une réaction d'auto-échauffement est survenue durant la nuit au sein de plusieurs de ces bennes occasionnant un second incident ayant conduit au déclenchement du PPI.

Les déchets résultant d'un mélange de plusieurs produits pouvant être incompatibles selon les quantités en jeu doivent être laissés sous surveillance adaptée jusqu'à leur destruction finale.

VII.3 Provenance des matières provoquant des mélanges incompatibles

La recherche des causes d'un accident impliquant des matières incompatibles s'oriente généralement dans un premier temps sur les différentes matières premières utilisées dans le cadre du process.

Cet accident nous rappelle que les mélanges incompatibles peuvent aussi provenir des produits utilisés pour entretenir les machines et pas seulement de mélanges accidentels de réactifs.

VIII. Recommandations de sécurité

VIII.1 À destination de l'exploitant

Le BEA-RI émet les recommandations suivantes :

- Améliorer la procédure d'intervention en cas d'astreinte, les moyens de détection et les moyens de protection mis à sa disposition pour procéder à la levée de doute sans exposer les personnels. Le personnel d'astreinte technique d'HYDRAPRO s'est engagé seul lors de l'appel de la société de télésurveillance, sans prévenir un autre personnel de l'entreprise avant sa reconnaissance sur site. Cette conduite peut mettre en danger le personnel d'astreinte, et retarder le déclenchement de l'appel aux services de secours. Elle devrait être revue ;
- Renforcer la procédure de nettoyage des filtres pour éviter le risque d'erreur dans la gestion des poussières. Les filtres des dépoussiéreurs sont situés à l'extérieur du bâtiment fabrication, entre le bâtiment et le bassin de rétention. Chaque mélangeur est équipé de ses propres filtres, et chaque équipe affectée à un mélangeur nettoie ses filtres ;

Cette tâche ne possédait pas de procédure opératoire d'après les constatations réalisées et pouvait donc être source de mélange de produits incompatibles ;

- Renforcer, dans le cadre du POI, la capacité de conseil du chef d'établissement ou de son représentant auprès du commandant des opérations de secours (COS) ;
- Veiller à préserver l'ouverture des différents accès aux bâtiments en cas de coupure des énergies. La coupure des énergies ne devrait pas rendre impossible l'ouverture du rideau métallique du bâtiment fabrication, sans autre possibilité de déverrouillage manuel ;
- Les rebuts de produit devraient être stockés en petites quantités plutôt qu'en gros volumes de 1m³ afin de limiter le risque de décomposition de produit, pouvant conduire à un incendie par projection de matière chaude.

Les bennes de chlore recyclé devraient être stockées dans une zone séparée des matières premières et dans un local ne permettant pas la propagation d'un incendie en cas de réaction ;

- Utiliser des bennes capotées pour les déplacements de produit entre les bâtiments afin d'éliminer ou de limiter la dispersion de poudre et limiter le risque de contamination des produits
- Poursuivre la recherche de graisses alternatives qui conviennent aux outillages et compatibles avec les produits employés (par exemple : graisses à base de PTFE (polytétrafluoroéthylène), graisses au silicone, graisses à base de fluorocarbone) et, dans l'attente, renforcer le contrôle de l'opération de graissage pour réduire le risque de contamination des galets par de la graisse (nettoyage des machines, fabrication d'un lot de pastilles test, ...) ;
- Disposer d'une capacité de dilution des bennes de produits facilement accessible et rapidement mobilisable ;
- Identifier dans le POI une zone d'isolement d'une quantité de matière sur laquelle une réaction est constatée et permettant une intervention aisée des services de secours.

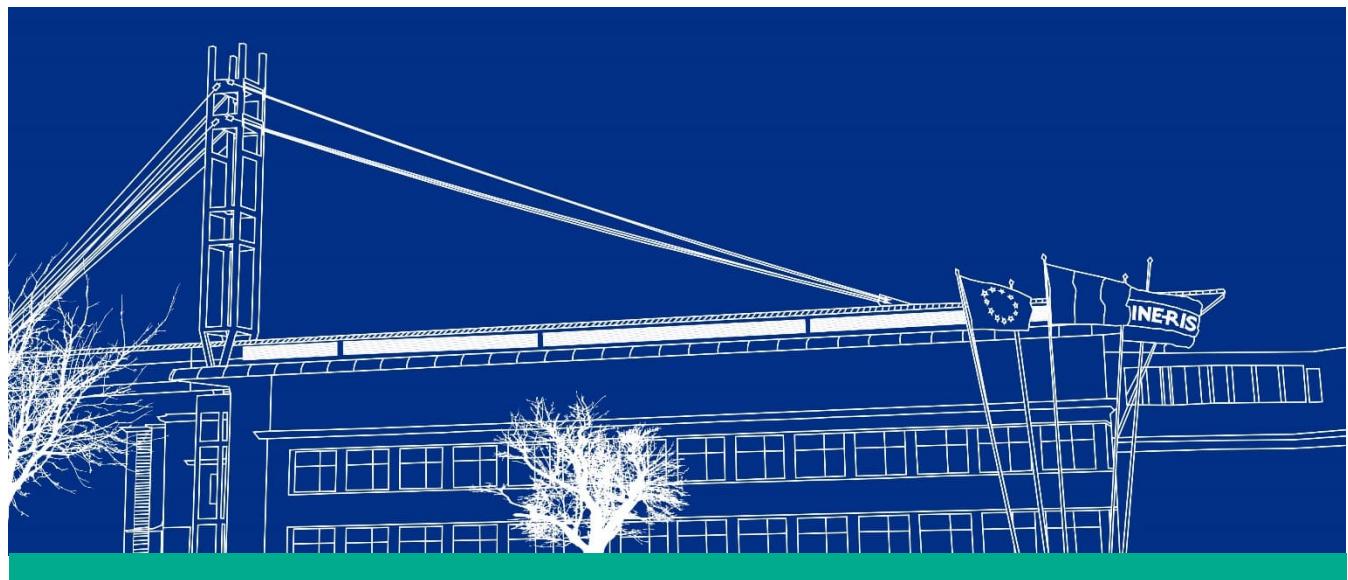
VIII.2 À destination de l'entreprise de dépollution

- Adapter le mode de surveillance des déchets en attente de traitement en fonction des risques présentés ;
- Organiser, lorsque cela est possible, le chantier de dépollution en conservant les accès aux équipements ou aux ouvrages contribuant à la sécurité du site ou susceptibles de devoir être utilisés au cours de l'intervention.

IX. Annexes

Annexe 1	Rapport de l'INERIS	36
----------	---------------------------	----

Annexe 1 Rapport de l'INERIS



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 226838 - 2801345 - v1.0

06/08/2024

**Appui à l'expertise de l'incendie survenu sur le
site de fabrication de produits de traitement
des eaux de piscine à Lédenon le 4 juillet 2023**

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : DIRECTION INCENDIE, DISPERSION, EXPLOSION

Rédaction : PETIT Lucas

Vérification : VILLEMUR CLAIRE; DELBAERE THIERRY; CHAUMETTE SYLVAIN

Approbation : PIQUETTE BERNARD - le 06/08/2024

Table des matières

1	Introduction	6
1.1	Déontologie	6
1.2	Contexte.....	6
1.3	Réunions d'échange et échantillons	6
1.3.1	Réunions d'échange	6
1.3.2	Echantillons fournis à l'Ineris.....	6
2	Description des éléments	7
2.1	Analyse des produits chimiques considérés	7
2.2	Premières hypothèses	8
3	Etude de l'Ineris	10
3.1	Démarche expérimentale de l'Ineris	10
3.2	Echantillons fournis à l'Ineris.....	11
3.3	Méthodes d'essais	12
3.3.1	Analyses calorimétriques différentielles DSC.....	12
3.3.2	Analyses calorimétriques isothermes en C80	12
3.3.3	Analyses calorimétriques pseudo-adiabatiques	14
3.4	Etude expérimentale	16
3.4.1	Etape 1	16
3.4.2	Etape 2	27
4	Conclusion	39
5	Références.....	41

Table des illustrations

Figure 1 - Formule chimique de l'ATCC.....	8
Figure 2 - Photo des échantillons d'ATCC et de monopersulfate utilisés pour l'étape 1	11
Figure 3 - Photo des échantillons de pastilles de chlore et de graisse utilisés pour l'étape 2	11
Figure 4 - Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC	12
Figure 5 - Schéma et photographie du calorimètre Calvet C80	13
Figure 6 - Schéma du montage pour la génération d'un flux d'air humide	13
Figure 7 - Photographie et schéma du calorimètre ARSST	14
Figure 8 - Photographie et schéma du calorimètre VSP2.....	15
Figure 9 - Thermogramme de l'essai DSC 1 sur l'ATCC	17
Figure 10 - Thermogramme de l'essai DSC 2 sur le Caroat	17
Figure 11 - Thermogramme de l'essai DSC 3 sur le mélange ATCC et eau	18
Figure 12 - Thermogramme de l'essai DSC 4 sur le mélange ATCC et caroat	18
Figure 13 - Thermogramme de l'essai DSC 5 sur le mélange ATCC, caroat et eau.....	19
Figure 14 - Thermogramme de l'essai C80 1 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec.....	21
Figure 15 - Thermogramme de l'essai C80 2 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide.....	21
Figure 16 - Thermogramme de l'essai C80 3 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec.....	22
Figure 17 - Thermogramme de l'essai C80 4 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide.....	22
Figure 18 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 1 sur l'ATCC	24
Figure 19 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 2 sur le mélange ATCC et caroat	24
Figure 20 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 3 sur le mélange ATCC et eau	25
Figure 21 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 4 sur le mélange ATCC, caroat et eau.....	25
Figure 22 - Comparaison des vitesses de montée en température.....	26
Figure 23 - Thermogramme de l'essai DSC 6 sur la graisse	28
Figure 24 - Thermogramme de l'essai DSC 7 sur chlore choc	28
Figure 25 - Thermogramme de l'essai DSC 8 sur le mélange chlore choc et graisse	29
Figure 26 - Thermogramme de l'essai DSC 9 sur le chlore lent	29
Figure 27 - Thermogramme de l'essai DSC 10 sur le mélange chlore lent et graisse	30
Figure 28 - Thermogramme de l'essai DSC 11 sur le chlore multifonction.....	30
Figure 29 - Thermogramme de l'essai DSC 12 sur le mélange chlore multifonction et graisse	31
Figure 30 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 5 sur le mélange chlore choc et caroat	33
Figure 31 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 6 sur le mélange chlore multifonction et caroat.....	33
Figure 32 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 7 sur le mélange chlore lent et caroat.....	34
Figure 33 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 8 sur le chlore lent.....	34
Figure 34 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 9 sur le mélange de chlore lent et de graisse.....	35
Figure 35 - Comparaison des profils de montée en température en fonction de l'échantillon	35
Figure 36 - Comparaison des profils de montée en température en fonction du contaminant	36
Figure 37 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 1	37
Figure 38 - Zoom sur les résultats avant emballement.....	37
Figure 39 - Zoom sur l'évolution de la température de l'échantillon et du four	38

Liste des tableaux

Tableau 1 - Liste des substances chimiques stockées par Hydrapro.....	7
Tableau 2 - Formules fabriquées la veille de l'incident.....	7
Tableau 3 - Essais réalisés dans le cadre de l'étude expérimentale.....	10
Tableau 4 - Références et caractéristiques des échantillons fournis	11
Tableau 5 - Résultats des analyses DSC pour l'étape 1	16
Tableau 6 - Résultats des analyses C80 pour l'étape 1	20
Tableau 7 - Résultats des analyses ARSST pour l'étape 1	23
Tableau 8 - Résultats des analyses DSC pour l'étape 2	27
Tableau 9 - Résultats des analyses ARSST pour l'étape 2	32

Résumé

Ce rapport a pour objet de répondre à une sollicitation du BEA-RI faite à l'Ineris. Celle-ci concerne l'enquête sur l'incendie survenu sur le site de fabrication de produits de traitement des eaux de piscine à Lédenon le 4 juillet 2023.

L'objet de ce rapport consiste à répondre aux questions posées par le BEA-RI dont l'objectif est de :

- Etudier au travers d'une étude expérimentale le scénario de contamination des galets de chlore broyés par du monopersulfate ou la graisse servant à l'entretien des machines ;
- Procéder à une recherche bibliographique sur les produits identifiés pour évaluer la sensibilité du produit à l'eau et confirmer lors du deuxième incident le caractère auto-réactif des déchets récupérés à l'issue de l'intervention des sapeurs-pompiers.

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l'environnement industriel et des risques, Appui à l'expertise de l'incident survenu sur le site d'Hydrapro à Lédenon le 4 juillet 2023, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 226838 - v1.006/08/2024.

Mots-clés :

Lédenon, BEA-RI, incendie, ATCC, auto-échauffement, incompatibilité chimique, calorimétrie

1 Introduction

1.1 Déontologie

L'Ineris n'a jamais réalisé d'étude pour le site Hydapro de Lédenon en lien avec les matières décrites dans cette étude.

1.2 Contexte

Dans la nuit du 7 juillet 2023, un dégagement de fumée avec départ de feu a eu lieu sur une cuve de stockage de poudre de galets de chlore dans l'usine d'Hydapro, située à Lédenon, dont l'activité consiste en la fabrication de galets destinés au traitement de l'eau des piscines.

La cuve concernée, d'un volume d'environ 1 m³, contenait de la poudre de galets de chlore non conformes, broyés et stockés avant d'être réinjectés dans le cycle de production. Ces galets de chlore sont constitués principalement d'ATCC (acide trichloro-cyanurique). Dans la nuit, une montée en température de la cuve s'est produite avec génération de fumée et propagation de matière chaude vers des bigs bags situés à proximité et stockant également de la poudre d'ATCC. Les sapeurs-pompiers sont intervenus pour neutraliser ce départ de feu, d'abord avec un émulseur puis avec de l'eau. Le lendemain, une société de traitement des déchets est intervenue pour nettoyer la zone. Les déchets de poudre de chlore imbibés d'eau, prenant la forme de pâte, ont été stockés dans des bennes. Durant la nuit suivant le premier incident, un nouvel échauffement s'est produit dans ces bennes de déchets nécessitant de nouveau l'intervention des sapeurs-pompiers. Les déchets ont, cette fois, ci été noyés dans le bassin de rétention du site.

A la suite de cet évènement, une enquête technique a été ouverte par le BEA-RI (Bureau d'enquêtes et d'analyses sur les risques industriels). Au vu du contexte et des premières informations, l'enquête s'est orientée vers l'hypothèse d'une contamination chimique des galets de chlore broyés dans la première cuve, entraînant une réaction d'incompatibilité exothermique, à l'origine du premier évènement.

Deux produits identifiés comme potentiellement incompatibles ont notamment été suspectés : du monopersulfate et de la graisse utilisée pour la maintenance des machines. L'hypothèse d'une seconde réaction des déchets de chlore saturés avec l'eau a été ensuite émise pour expliquer le second évènement. Le BEA-RI a souhaité mobiliser l'Ineris (via une lettre de saisine datant du 22/05/2024 et présentée en annexe 1) pour répondre aux interrogations suivantes, soulevées par le BEA-RI :

- Etudier au travers d'une étude expérimentale le scénario de contamination des galets de chlore broyés par du monopersulfate ou la graisse servant à l'entretien des machines ;
- Procéder à une recherche bibliographique sur les produits identifiés (galets de chlore) pour évaluer leur sensibilité à l'eau et confirmer lors du deuxième incident le caractère auto-réactif des déchets récupérés à l'issue de l'intervention des sapeurs-pompiers.

Le contenu et les résultats de l'étude réalisée par l'Ineris font l'objet du présent rapport.

1.3 Réunions d'échange et échantillons

1.3.1 Réunions d'échange

Une réunion d'échange s'est déroulée le 7 février 2024 entre l'Ineris, le BEA-RI et Hydapro, sur le site de Lédenon afin de clarifier le déroulement des évènements lors de l'incident et de définir au mieux l'étude expérimentale.

Des réunions d'échanges ont eu lieu entre l'Ineris et le BEA-RI au cours de l'enquête.

1.3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

Les échantillons qui ont permis de réaliser l'étude expérimentale à l'Ineris ont été fournis par Hydapro. Les informations concernant ces échantillons sont détaillées en partie 2.1 du rapport.

2 Description des éléments

2.1 Analyse des produits chimiques considérés

L'activité d'Hydapro consiste en la conception de galets de chlore destinés au traitement des piscines. Les galets de chlore sont préparés dans un atelier à partir d'un mélange de substances chlorées et d'additifs. Les différents produits chimiques sont stockés dans un entrepôt et conditionnés dans des big bags dans des zones spécifiques pour chaque type de produit chimique. Lors d'une production, les mélanges spécifiques aux différents galets sont préparés, selon la recette, dans un mélangeur, avant d'être transférés en unité de fabrication où le mélange de poudre est comprimé pour former des galets.

Un contrôle qualité est réalisé sur la ligne de production. Si les galets ne sont pas conformes (taille, friabilité, ...) aux critères, ils sont rebroyés et renvoyés en stockage dans une cuve de 1 m³ similaire à celle concernée par le premier incident.

Le tableau 1 présente une liste de différents produits chimiques utilisés pour la préparation des galets de chlore dont les Fiches de données de sécurité (FDS) ont été transmises à l'Ineris.

Tableau 1 - Liste des substances chimiques stockées par Hydapro

Référence FDS	Nom	CAS
MP-10091_1-2-4	Acide tricholo-cyanurique (ATCC)	87-90-1
MP-10541-monopersulfate\$1723	Monopersulfate (caroat)	70693-62-8 7727-21-1
MP-10000_1 - MP-10000_2.	Acide adipique	124-04-9
MP-10004_1-4	Bicarbonate de soude	144-55-8
MP-10006_1-2	Carbonate de soude	497-19-8
MP-10019_1-2	Sulfate d'aluminium	10043-01-3
MP-10020_1-2	Distérate de calcium	1592-23-0
MP-10527_1.	Dibehenate de glycerol	94201-62-4
MP-10540_1.	Sulfate de calcium	7778-18-9

Les galets de chlore broyés concernés par l'incident sont des préparations composées principalement d'ATCC et d'additifs. La veille de l'incident, 4 lots de galets ont été préparés par Hydapro et sont présentés en tableau 2. Les FDS des galets, précisant leurs compositions, ont été transmises à l'Ineris.

Tableau 2 - Formules fabriquées la veille de l'incident

Galet	Composition
Galet de chlore choc formule 2010	ATCC 54,8 % Carbonate de sodium 10-25%
Galet de chlore lent formule 2058	ATCC 92 % Sulfate de calcium 2,5-10 % Acide adipique 2,5 %
Galet de chlore multifonction formule 2049	ATCC 84,5 % Sulfate d'aluminium 2,5-10 % Sulfate de calcium 2,5-10 % Sulfate de cuivre pentahydrate 0-2,5%
Galet de caroat Formule 1723	Bis(peroxymonosulfate)bis(sulfate)) de pentapotassium - <100 % Peroxodisulfate de dipotassium – 3 %

2.2 Premières hypothèses

L'acide trichloro-cyanurique, ou ATCC, est un oxydant chloré isocyanuré, autrement appelé isocyanurate. Sa formule chimique est présentée en figure 1.

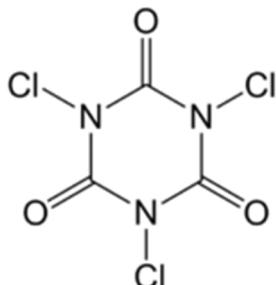


Figure 1 - Formule chimique de l'ATCC

Il s'agit d'un agent de chloration souvent utilisé comme désinfectant pour les piscines et les jacuzzis. L'ATCC se présente souvent sous la forme de poudre, comprimé ou granulé. L'ATCC se décompose lentement dans de grandes quantités d'eau pour libérer de l'acide hypochloreux (HOCl) qui est la substance chimique recherchée dans la désinfection de l'eau.

C'est une substance classée comme matière comburante de classe 1, nocive, irritante et dangereuse pour l'environnement.

L'ATCC appartient à la famille des agents de chloration organiques utilisés pour la désinfection de l'eau des piscines. En matière de sécurité, ce type de produit présente les propriétés dangereuses suivantes :

- Un caractère oxydant ;
- Une réactivité à la température et avec l'eau ;
- Une corrosivité ;
- Un risque d'incendie, d'explosion et de toxicité.

Ce type de produit est susceptible, par sa nature oxydante, de favoriser un incendie voire de déclencher une explosion selon les conditions. De plus, l'ATCC peut se décomposer en libérant une forte quantité d'énergie. Sa décomposition peut être initiée thermiquement, si la température dépasse sa température de décomposition, ou chimiquement par une matière incompatible.

L'ATCC est incompatible avec les produits suivants, ce qui est rappelé dans la circulaire DGS/SD 7A/DRT/CT [1] :

- Les produits de désinfection de piscine à base d'hypochlorite de sodium, de potassium ou de calcium ;
- Les produits non autorisés pour la désinfection des piscines et pouvant être présents dans ces établissements ;
- Les agents réducteurs (sulfures, sulfites, bisulfites etc...) et les matières combustibles (huiles, graisses, sciure etc...) ;
- Les dérivés azotés tels que l'ammonium et ses sels, les nitrates et les ammoniums quaternaires.

Lorsque l'ATCC est en contact avec une petite quantité d'eau, il peut subir une réaction chimique entraînant la production de chaleur (réaction exothermique) et la décomposition de l'ATCC [2]. La décomposition de l'ATCC génère du chlore gazeux toxique et peut conduire à la formation de trichlorure d'azote explosif [3][4]. Selon l'Agence Américaine de protection de l'environnement (EPA), même une petite quantité d'eau en contact avec l'ATCC peut, dans certains cas, déclencher une forte réaction. Les produits hydro réactifs peuvent réagir violemment en libérant des gaz toxiques ou en libérant suffisamment d'énergie pour provoquer l'auto-inflammation ou l'inflammation de matière combustible à proximité [5].

L'ATCC est impliqué dans un certain nombre d'incidents où sa décomposition induite par réaction avec l'eau a provoqué des incendies [6] ou des rejets de produits chimiques [7]. D'autres incidents impliquant un départ de feu ont pour origine une réaction entre l'ATCC et des matières organiques incompatibles, tel que de la graisse [8][9].

Le caroat, qui est un monopersulfate, est une substance identifiée par Hydrapo comme incompatible avec l'ATCC. De plus, lors du transfert de la cuve de stockage du produit la veille de l'incident, celle-ci a été déplacée à proximité de la zone de stockage du caroat. Enfin, compte tenu de la production de la veille, il s'agit de la seule substance utilisée pour la préparation de galets et non mélangé à l'ATCC.

Dès lors, l'investigation du BEA-RI s'est concentrée sur une possible contamination des galets de chlore broyés par le caroat, avec comme scénario un dépôt en surface de la poudre de caroat de faible densité en surface de la cuve. De plus, compte tenu des propriétés réactives de l'ATCC avec l'eau, l'implication de l'eau sous forme d'humidité a été également suspectée.

En outre, à la suite de la visite du BEA-RI sur le site de Lédenon et aux échanges avec Hydrapo, un autre produit a été identifié comme potentiellement incompatible avec l'ATCC, de la graisse utilisée pour l'entretien des machines sur la ligne de préparation des galets. D'après les informations données et des tests réalisés par Hydrapro, cette graisse réagit avec l'ATCC autour de 100 °C en libérant de la fumée et en faisant monter la température mais de manière lente.

3 Etude de l'Ineris

3.1 Démarche expérimentale de l'Ineris

Afin de répondre à la demande du BEA-RI relative à la contamination des galets de chlore à base d'ATCC, l'Ineris a conduit une étude expérimentale en deux temps.

Dans un premier temps, l'Ineris s'est concentré sur l'étude de la réactivité de l'ATCC pur avec le caroat et l'eau, sous forme liquide et d'humidité, suspectées d'être à l'origine du premier incident.

En second temps, la potentielle contamination par la graisse utilisée pour l'entretien des machines a été investiguée, cette fois directement sur des galets d'ATCC afin de se rapprocher des conditions réelles.

Pour ce faire, des analyses calorimétriques ont été réalisées selon des méthodes de mesure différentielles, isothermes et pseudo-adiabatiques. Le principe et les objectifs de ces essais sont présentés en chapitre 3.3.

Le tableau 3 résume l'ensemble des essais conduits dans le cadre de cette étude.

Tableau 3 - Essais réalisés dans le cadre de l'étude expérimentale

Etape	Essai	Echantillon	Conditions
1	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	ATCC	Tamb-500 °C
		Caroat	Tamb-450 °C
		ATCC + caroat	Tamb-500 °C
		ATCC + eau	Tamb-500 °C
		ATCC + caroat + eau	Tamb-550 °C
	Analyse calorimétrique isotherme (C80)	ATCC + caroat air sec	palier isotherme 50 °C 24 h
		ATCC + caroat air humide	palier isotherme 50 °C 60 HR% 16 h
	Analyse calorimétrique différentielle (C80)	ATCC + caroat air sec	Tamb-250 °C
		ATCC + caroat air humide	Tamb-250 °C 60 HR%
	Analyse calorimétrique pseudo-adiabatique (ARSST)	ATCC	Tamb-400 °C
		ATCC + caroat	Tamb-400 °C
		ATCC + eau	Tamb-400 °C
		ATCC + monopersulfate + eau	Tamb-400 °C
2	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	Chlore choc	Tamb-500 °C
		Chlore lent	Tamb-500 °C
		Chlore multifonction	Tamb-500 °C
		Graisse	Tamb-500 °C
		Chlore choc + graisse	Tamb-500 °C
		Chlore lent + graisse	Tamb-500 °C
		Chlore multifonction + graisse	Tamb-500 °C
	Analyse calorimétrique pseudo-adiabatique (ARSST)	Chlore choc + caroat	Tamb-400 °C
		Chlore lent + caroat	Tamb-400 °C
		Chlore multifonction + caroat	Tamb-400 °C
		Chlore lent	Tamb-400 °C
		Chlore lent + graisse	Tamb-400 °C
	Analyse calorimétrique pseudo-adiabatique (VSP2)	Chlore lent + graisse	palier adiabatique 50 °C

3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

Les échantillons utilisés pour l'étude expérimentale ont été fournis par Hydrapro à l'Ineris et réceptionnés le 09/11/2023 pour les échantillons correspondant à l'étape 1 et le 06/03/2024 pour les échantillons correspondant à l'étape 2.

Les informations concernant les divers échantillons reçus et testés sont résumées dans le tableau 4. Les photographies des échantillons sont présentées en figures 2 et 3.

Tableau 4 - Références et caractéristiques des échantillons fournis

Echantillon - nom	Date de réception	Référence Ineris	Aspect
ATCC 99%	09/11/2023	23AY401	Granule
Persulfate de potassium	09/11/2023	23AY402	Granule
Chlore lent	06/03/2024	24AG794	Granule
Chlore multifonction	06/03/2024	24AG795	Granule
Chlore choc	06/03/2024	24AG796	Granule
Lubrifiant LINE CF	06/03/2024	24AG797	Liquide visqueux



Figure 2 - Photo des échantillons d'ATCC et de monopersulfate utilisés pour l'étape 1



Figure 3 - Photo des échantillons de pastilles de chlore et de graisse utilisés pour l'étape 2

3.3 Méthodes d'essais

3.3.1 Analyses calorimétriques différentielles DSC

Des analyses thermiques en calorimètre différentiel à balayage (DSC) ont été réalisées afin d'étudier la stabilité thermique des échantillons étudiés. Cette technique calorimétrique est une méthode de criblage pour la détermination des potentiels énergétiques. Elle permet d'identifier et de caractériser les changements de phase et les réactions chimiques thermiques pouvant se produire sur une plage de température. La caractérisation consiste à déterminer le domaine de température dans lequel le phénomène est détecté et de mesurer quantitativement l'enthalpie (énergie) correspondante.

Le calorimètre DSC (Differential Scanning Calorimeter) mesure la différence de flux thermique dégagé entre un échantillon et une référence, lorsqu'ils sont placés dans un four et soumis à une loi de chauffe linéaire (isotherme ou rampe). Les résultats sont présentés sous forme de thermogrammes représentant la température de l'échantillon en abscisse et le flux de chaleur (en mW) en ordonnée. Un événement thermique tel qu'une transition de phase, un changement de chaleur spécifique ou une réaction chimique, se traduit par un pic sur le signal de l'acquisition de données. Ce pic peut être au-dessus ou au-dessous de la ligne de base traduisant respectivement une exothermie ou une endothermie. L'amplitude de ce pic correspond à la puissance thermique libérée et sa surface représente l'énergie associée.

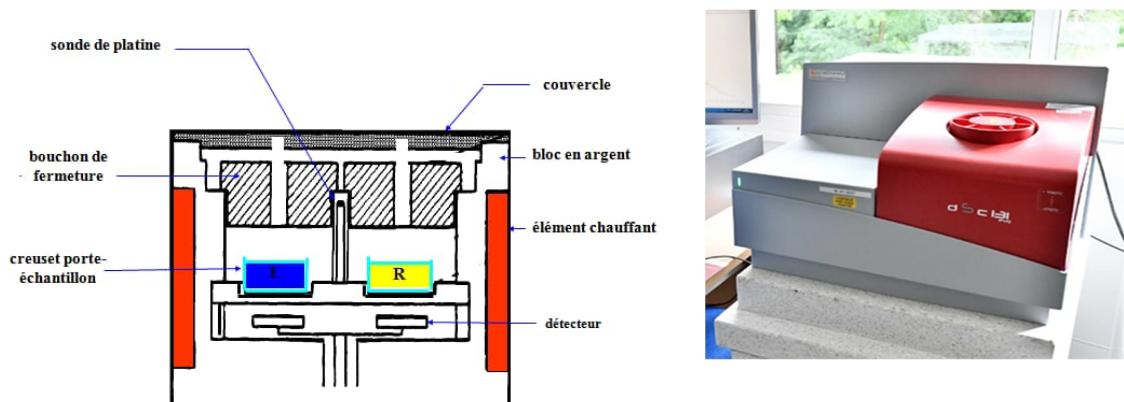


Figure 4 - Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC

L'objectif des essais conduits en DSC dans le cadre de cette étude est de déterminer le potentiel thermique des échantillons réceptionnés seuls et en mélange afin d'évaluer les éventuelles interactions chimiques des constituants entre eux et donc de caractériser les effets de la contamination de l'ATCC.

Pour réaliser les analyses, quelques milligrammes d'échantillon à tester sont introduits dans un creuset en acier inox de 30 microlitres qui est ensuite scellé, puis placé dans le four de la DSC. Une rampe de chauffe de la température ambiante jusqu'à 400 à 500 °C est appliquée, à 5°C/min.

3.3.2 Analyses calorimétriques isothermes en C80

Des analyses thermiques en calorimètre C80 ont été réalisées sur différents échantillons de TCCA afin d'étudier l'influence de l'humidité sur sa réactivité seul et avec le caroat.

Le calorimètre Calvet C80 repose sur le même principe qu'une DSC, il permet de mesurer la différence de flux thermique dégagé entre un échantillon et une référence, lorsqu'ils sont placés dans un four et soumis à une loi de chauffe linéaire ou à une température constante (isotherme).

Lors d'une analyse en C80, les flux thermiques dégagés ou adsorbés par l'échantillon et la référence sont mesurés avec précision dans toutes les directions de l'espace à l'aide d'un détecteur calorimétrique de Calvet, réseau 3D de thermocouples entourant les cellules de test et de référence tel que présenté en figure 5.



Figure 5 - Schéma et photographie du calorimètre Calvet C80

Les résultats sont présentés sous forme de thermogrammes. La température du four (en °C) est en abscisse et la puissance (en mW) en ordonnée. Un événement thermique tel qu'une transition de phase, un changement de chaleur spécifique, une réaction ou une décomposition chimique, se traduisent par un pic sur le signal de l'acquisition de données.

Différents types de cellules d'essais peuvent être utilisés avec ce calorimètre, notamment des cellules à circulation de gaz.

Dans le cadre de cette étude, l'objectif des essais en C80 réalisés est d'étudier l'influence de l'humidité de l'air sur la réactivité de l'ATCC et de l'ATCC en mélange avec le caroat.

Pour ce faire, une cellule à circulation de gaz a été utilisé afin de faire circuler de l'air sec ou de l'air humide dans la cellule pendant toute la durée de l'essai.

Une atmosphère d'air humide a été créé de manière à reproduire les conditions atmosphériques enregistrées la nuit de l'événement : une humidité relative de 60 HR% à environ 20 °C soit une concentration en eau d'environ 1,45 %v.

Le flux d'air humide a été généré à partir d'un flux d'air sec qui a été saturé en eau dans une cellule d'humidification puis recondensé dans une seconde cellule à une température d'environ 12 °C à laquelle la concentration en eau saturée équivaut à la concentration recherchée. La figure 6 présente un schéma du montage.

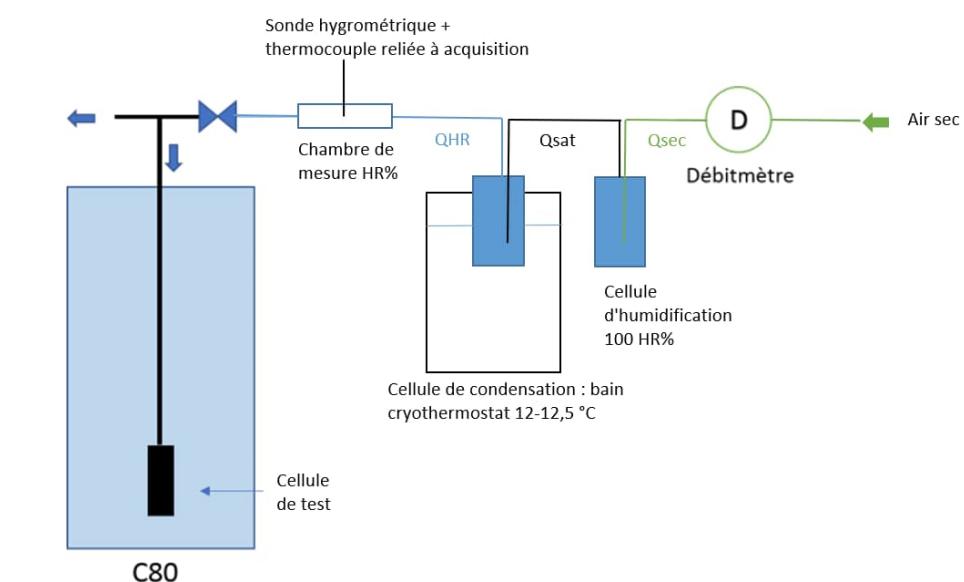


Figure 6 - Schéma du montage pour la génération d'un flux d'air humide

Des essais ont été réalisés sur des échantillons de TCCA et d'un mélange de TCCA et de caroat avec air sec ou air humide et en conditions isothermes à une température proche de l'ambiante (50 °C) et enfin en conditions différentielles avec une chauffe de 0,5 °C/min jusqu'à 300 °C. La masse d'échantillon éprouvé pour chaque essai est de l'ordre de 500 mg.

3.3.3 Analyses calorimétriques pseudo-adiabatiques

Les calorimètres ARSST (Advanced Reactive System Screening Tool) et VSP II (Vent Sizing package II) sont des calorimètres pseudo-adiabatiques destinés à l'étude d'emballages de réactions exothermiques.

Les conditions d'un scénario accidentel pouvant conduire à un emballage de réaction sont reproduits dans une cellule de verre sphérique d'environ 11 mL (ARSST) ou dans une cellule métallique cylindrique d'environ 110 mL (VSP II) avec agitation magnétique. La cellule est placée dans une enceinte confinée de 480 mL (ARSST) ou de 4 L (VSP II).

Pour les deux équipements, la chauffe de l'échantillon est assurée par une résistance chauffante directement en contact avec la cellule. En ce qui concerne l'ARSST, la rampe de chauffe permet de compenser toute activité exothermique provenant du système réactif, ce qui place le système dans des conditions proches de l'adiabatique avec un facteur phi d'environ 1,04. La déviation de la vitesse de montée en température par rapport à la rampe de chauffe permet de mettre en évidence l'exothermie (ou l'endothermie) liée à la réaction thermique. Dans le VSP II, la simulation d'emballage de réactions dans des conditions proches de l'adiabatique est assurée par une seconde résistance chauffante entourant la cellule de test, le four de garde, qui permet de maintenir la température de la cellule égale à la température du système réactif par un système de régulation. Pour rappel, les conditions adiabatiques sont réunies s'il n'y a aucun échange thermique entre l'échantillon et l'environnement extérieur, c'est-à-dire si la totalité de l'énergie dégagée par la réaction est entièrement accumulée au sein de l'échantillon. En pratique, ces conditions sont difficilement réalisables expérimentalement, c'est pourquoi, on parle plutôt de mesures pseudo-adiabatiques.

Les essais en ARSST sont effectués uniquement avec des cellules ouvertes, ce qui signifie que l'échantillon est ouvert au récipient de 480 ml, alors que dans le VSP II, la cellule peut être ouverte ou fermée. Si l'échantillon est placé dans une cellule fermée, la pression dans le récipient de confinement est régulée pendant l'expérience afin d'éviter tout éclatement ou écrasement de la cellule.

Pour les essais en ARSST, les paramètres suivants sont enregistrés en permanence :

- La température de l'échantillon T1 ;
- La pression de l'enceinte de confinement P1.

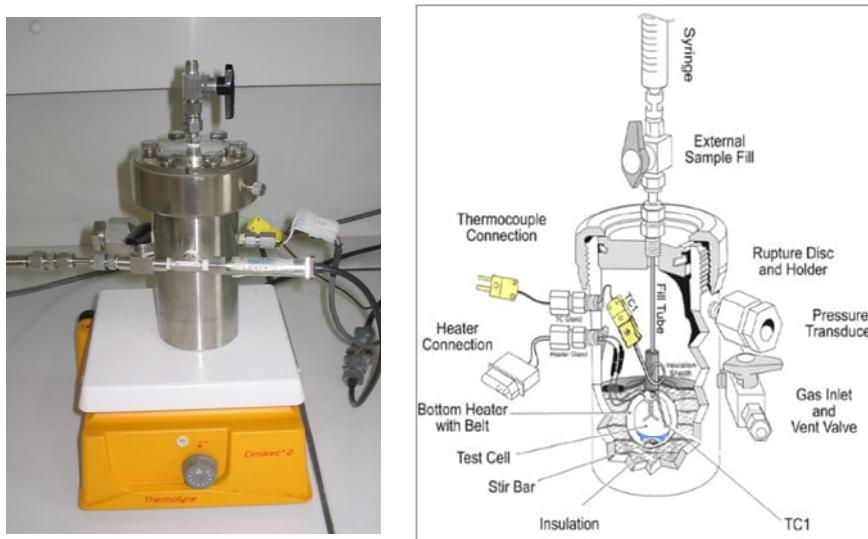


Figure 7 - Photographie et schéma du calorimètre ARSST

Pour les essais en VSP II, les paramètres suivants sont enregistrés en permanence :

- La température de l'échantillon T1 ;
- La température en surface de la cellule T2 ;
- La pression dans la cellule de test P1 ;
- La pression de l'enceinte de confinement P2.

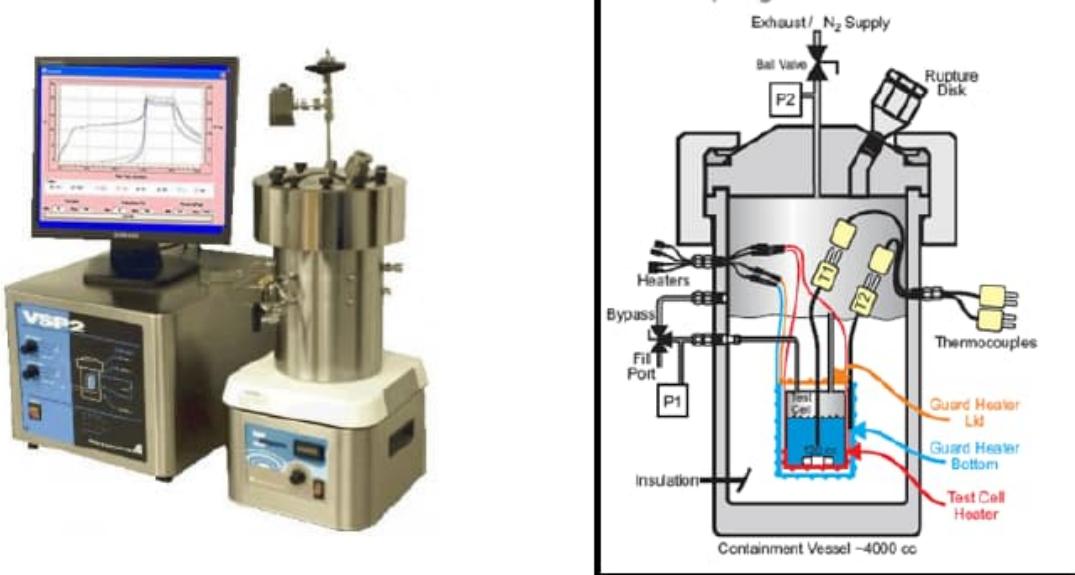


Figure 8 - Photographie et schéma du calorimètre VSP2

En premier temps, les essais réalisés en calorimètre ARSST ont pour but de comparer la décomposition des échantillons éprouvés d'un point de vue de :

- La température de début de réaction ;
- La montée en température adiabatique ;
- La cinétique de montée en température adiabatique.

La cinétique liée à la décomposition des mélanges de TCCA et des contaminants potentiels permet notamment d'évaluer l'interaction des constituants entre eux.

En second temps, un essai en calorimètre VSP2 a été réalisé sur l'échantillon ayant conduit aux effets thermiques les plus violents lors des essais ARSST.

L'appareil pouvant difficilement se placer dans des conditions pseudo-adiabatique à température ambiante (20-30 °C), cet essai a été réalisé à une température légèrement supérieure (50 °C) mais bien inférieure aux températures de décomposition observées lors des essais en ARSST. Le scénario évalué correspond à une contamination au cœur de la masse stockée qui, compte tenu du volume de 1 m³ de solide et donc d'une forte inertie thermique et d'un faible refroidissement, a pu contribuer à une accumulation de chaleur dans le système ayant initié la décomposition de tout le produit contenu dans la benne. L'objectif de cet essai est donc d'évaluer si l'échantillon peut, à faible température et sur une longue durée, s'auto-échauffer et conduire à sa décomposition thermique.

3.4 Etude expérimentale

3.4.1 Etape 1

La première étape de cette étude a été axée sur les premiers éléments récoltés par le BEA-RI à la suite de l'incident. La réactivité de l'ATCC, constituant majoritaire des galets de chlore ayant réagi, a été analysée dans les conditions suivantes :

- pur ;
- en mélange avec le caroat ;
- en mélange avec l'eau ;
- en mélange avec le caroat et l'eau ;
- en mélange avec le caroat et soumis à une ambiance d'air humide.

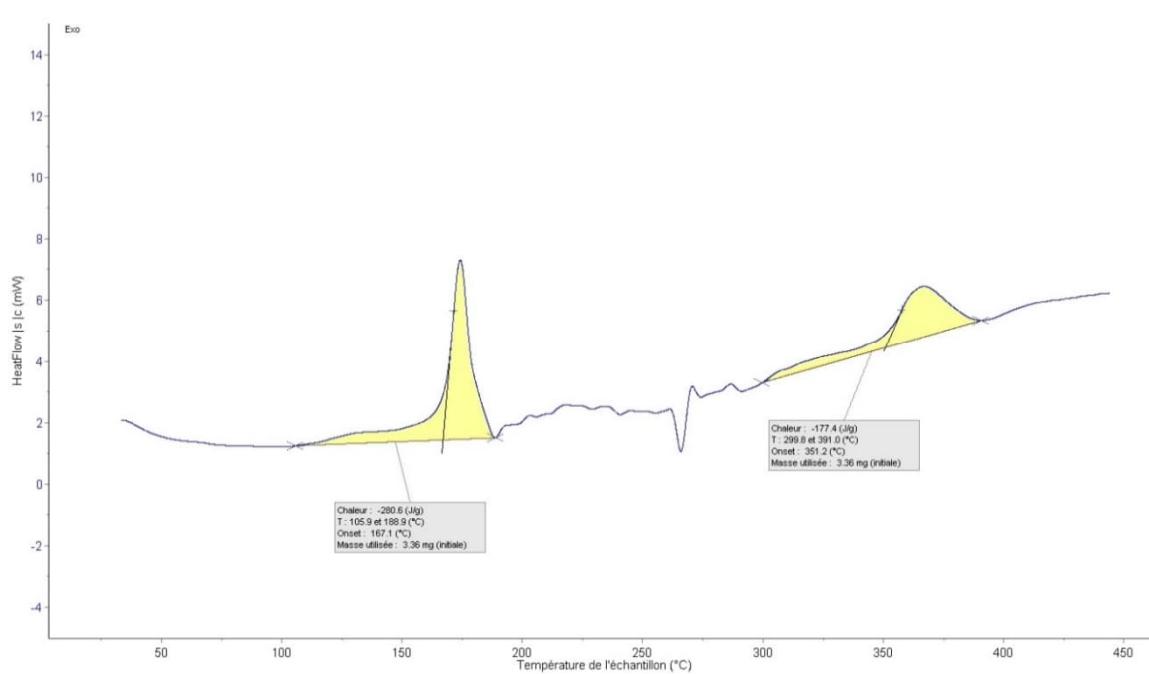
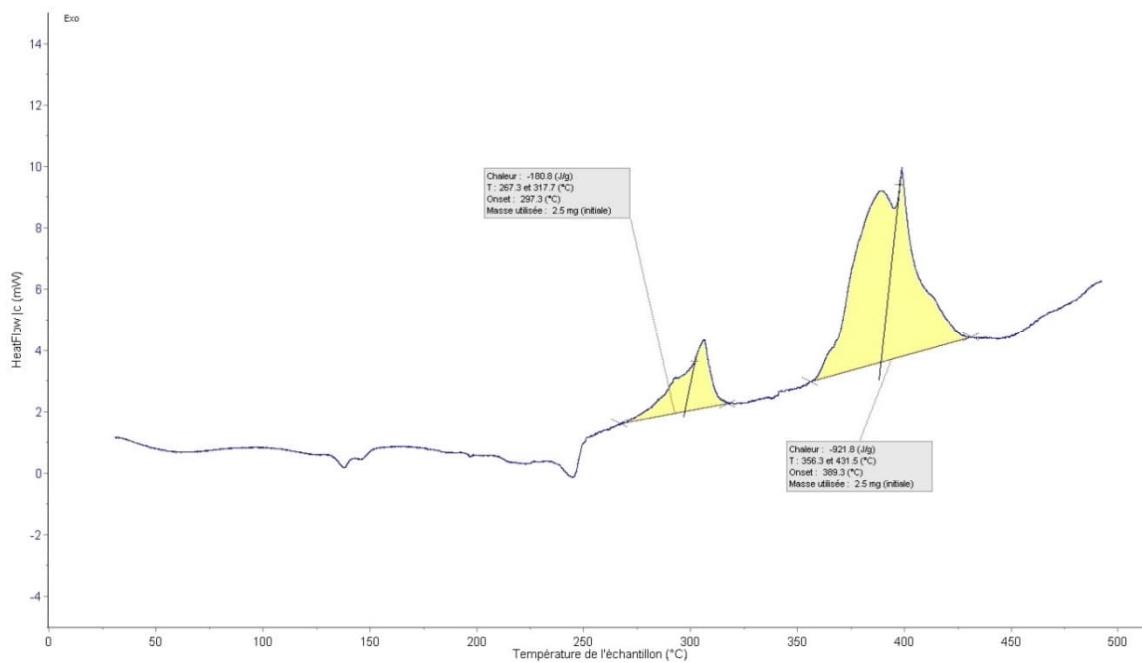
Des essais calorimétriques selon les méthodes présentées en 3.3. ont été conduits. Les résultats sont présentés et discutés dans ce chapitre. Pour l'ensemble des essais, les galets d'ATCC et de caroat ont été broyés au mortier afin de se placer dans les mêmes conditions de stockage que la cuve mise en cause dans l'incident.

3.4.1.1 Résultats des essais en DSC

Les résultats des essais sont reportés dans le tableau 5. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures 9 à 13.

Tableau 5 - Résultats des analyses DSC pour l'étape 1

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	ATCC 5 °C/min – Tamb à 500 °C	2 phénomènes exothermiques d'intensités moyenne et élevée à température élevée (cf. figure 9) : - -181 J/g à 267°C - -922 J/g à 356 °C
2	Caroat 5 °C/min – Tamb à 450 °C	2 phénomènes exothermiques d'intensités moyenne à températures moyenne et élevée (cf. figure 10) : - -281 J/g à 106°C - -177 J/g à 300 °C
3	ATCC (79%) + eau (21%) 5 °C/min – Tamb à 500 °C	2 phénomènes exothermiques d'intensités élevée et moyenne à températures moyenne et élevée (cf. figure 11) : - -1 998 J/g à 82°C - -145 J/g à 291 °C
4	ATCC (50 %) / caroat (50%) 5 °C/min – Tamb à 500 °C	4 phénomènes exothermiques d'intensités moyenne et élevée à températures moyenne et élevée (cf. figure 12) : - -145 J/g à 148 °C - -463 J/g à 237 °C - -1 204 J/g à 312 °C - -486 J/g à 407 °C
5	ATCC (39,5 %) / caroat (39,5 %) / eau (21 %) 5 °C/min – Tamb à 550 °C	3 phénomènes exothermiques d'intensités moyenne et élevée à températures basse et élevée (cf. figure 13) : - -2 207 J/g à 47°C - -92 J/g à 307 °C - -615 J/g à 377 °C



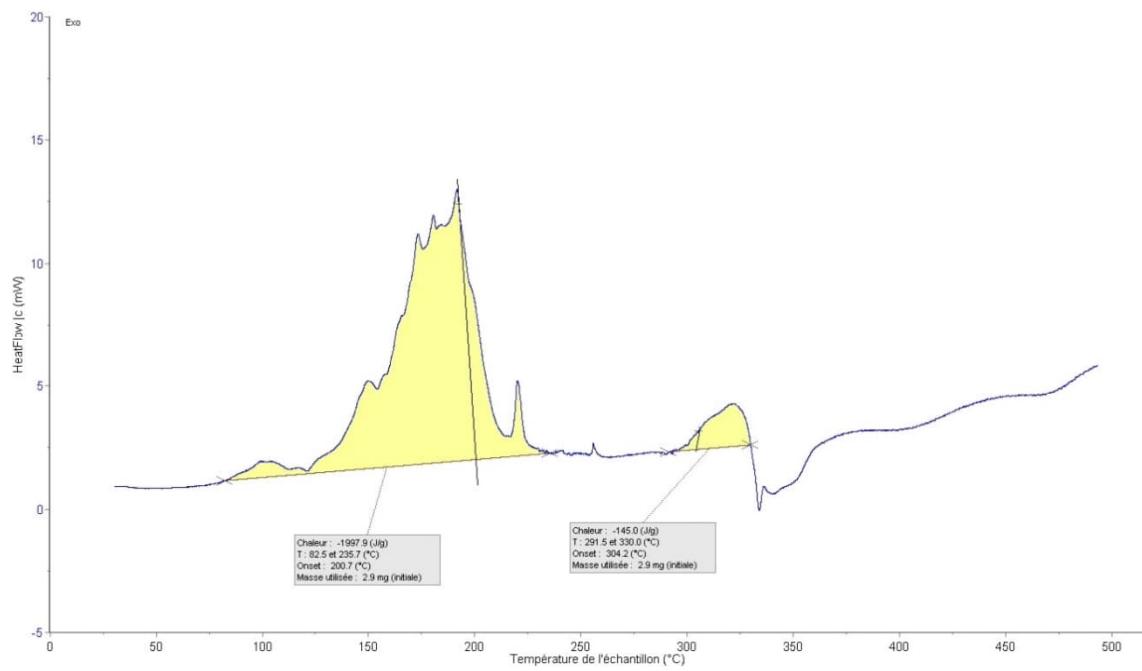


Figure 11 - Thermogramme de l'essai DSC 3 sur le mélange ATCC et eau

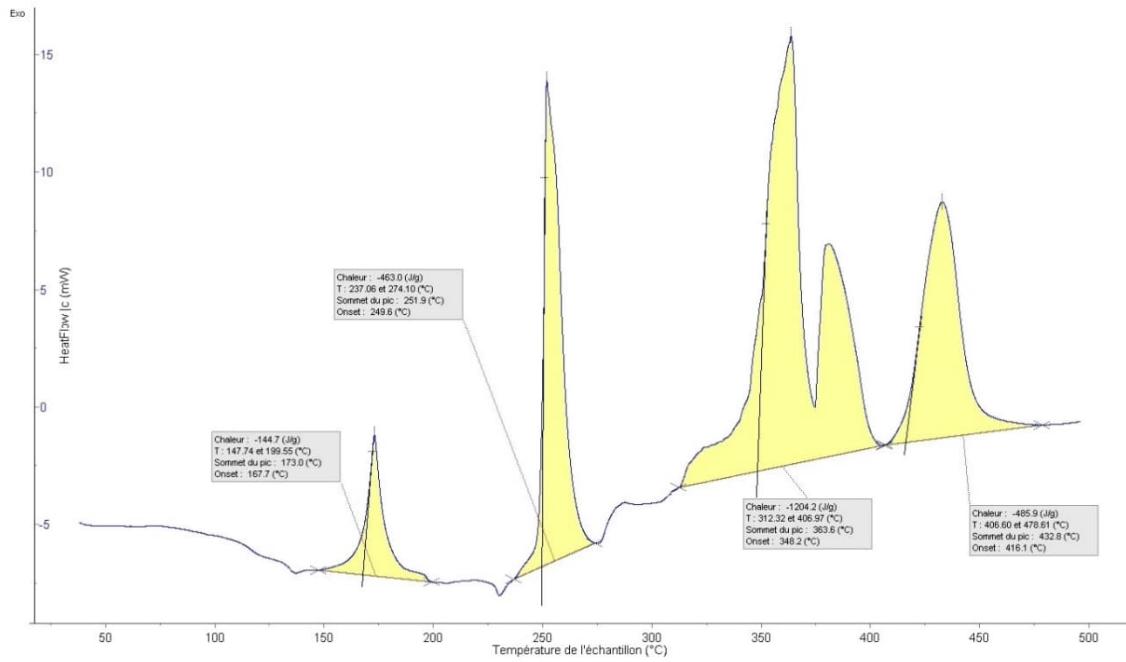


Figure 12 - Thermogramme de l'essai DSC 4 sur le mélange ATCC et caroat

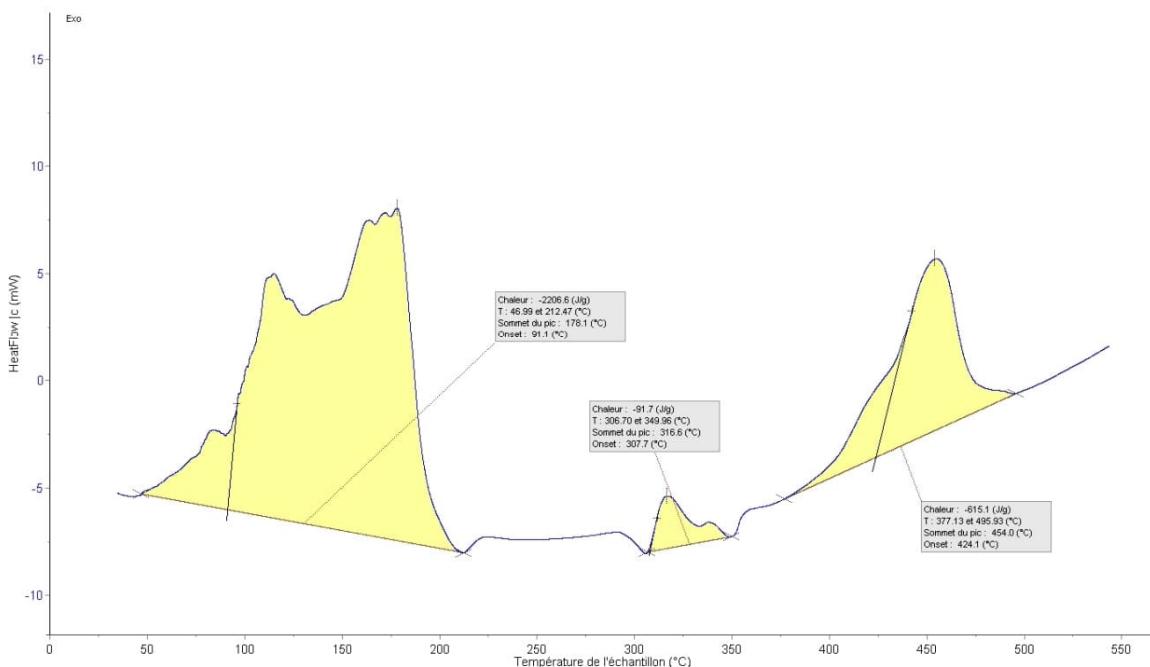


Figure 13 - Thermogramme de l'essai DSC 5 sur le mélange ATCC, caroat et eau

Les résultats des essais DSC sur les différents échantillons mettent en évidence les points suivants :

- L'ATCC présente une stabilité thermique jusqu'à environ 267 °C, température à partir de laquelle il se décompose selon un mécanisme réactionnel en deux temps. Une seconde décomposition se déroule à plus haute température, libérant une forte quantité d'énergie. L'énergie globale libérée par la décomposition thermique du produit est significative et de l'ordre de 1 103 J/g.
- Le caroat présente une stabilité thermique jusqu'à environ 106 °C, température à partir de laquelle il se décompose selon un mécanisme réactionnel en deux temps. Une seconde décomposition se déroule à plus haute température, libérant une plus faible quantité d'énergie. L'énergie globale libérée par la décomposition thermique du produit est non négligeable et de l'ordre de 456 J/g.
- Le mélange d'ATCC avec environ 21 % (masse) d'eau présente une stabilité thermique jusqu'à environ 82 °C. En présence d'eau, l'ATCC est donc plus instable que pur. La décomposition de l'échantillon se déroule également en deux temps, mais avec une première décomposition très violente libérant une énergie de l'ordre de 2 000 J/g. La seconde décomposition, à plus haute température, est moins énergétique. Le thermogramme met en exergue un probable phénomène d'interaction entre les deux substances qui modifie le mécanisme réactionnel de l'ATCC, confirmant ainsi les données de la littérature présentées en partie 2.2.
- Le mélange équi-massique d'ATCC et de caroat présente une stabilité thermique jusqu'à environ 148 °C, température à laquelle le mélange se décompose en plusieurs temps. Les pics observables sur le thermogramme semblent être la somme des pics correspondant aux décompositions des deux produits purs tels qu'observés sur les DSC 1 et 2. Le mélange des deux substances ne semble pas modifier la stabilité thermique. Cependant, l'énergie globale libérée par la décomposition du mélange est de l'ordre de 2 298 J/g et donc bien supérieure à l'énergie global des deux substances seules. Ainsi, une interaction chimique semble avoir lieu sur le mélange d'ATCC et de caroat.
- Le mélange équi-massique d'ATCC et de caroat en présence d'environ 21 % (masse) d'eau présente une stabilité thermique jusqu'à environ 47 °C. Le mélange se décompose à une température proche de l'ambiente, libérant une importante quantité d'énergie de l'ordre de 2 206 J/g. Il se décompose ensuite à plus haute température, en deux temps, en libérant une énergie d'environ 707 J/g.

L'augmentation de la température en conditions adiabatiques induite par une réaction exothermique mesurée en DSC peut être estimée sur la base de l'équation suivante :

$$\Delta T_{ad} = \frac{\Delta H}{C_p}$$

Avec

ΔT_{ad} augmentation de température induite par une réaction exothermique en conditions adiabatiques (K)

ΔH enthalpie de réaction mesurée en DSC (J/g)

C_p chaleur massique de l'échantillon (J/g.K)

La chaleur massique d'une substance organique est généralement estimée à 2 J/(g.K).

A titre de comparaison, une enthalpie de réaction de 500 J/g d'une substance organique conduit à une augmentation de la température du système réactionnel d'environ 250 °C.

Les essais mettent donc en évidence une forte réactivité de l'ATCC et du caroat. Ces substances sont cependant stables thermiquement et ne semblent pas pouvoir se décomposer en conditions normales, à moins de présenter un caractère auto-réactif, qui ne peut être évalué par les simples essais réalisés car il dépend notamment du facteur d'échelle et de pertes de chaleurs. Toutefois, ces substances ne sont pas connues pour être auto-réactives.

Le mélange d'ATCC et de caroat ne semble pas influer sur la stabilité des substances mais avoir un impact sur l'énergie totale libérée, mettant en exergue une probable interaction chimique.

Enfin, les essais conduits avec une petite proportion d'eau semblent confirmer les informations de la littérature et des FDS selon lesquelles, en condition saturées, l'eau a un impact sur la réactivité de l'ATCC. Ces données tendent à confirmer l'hypothèse selon laquelle les conditions de stockage des déchets d'ATCC et d'eau (pâte humide saturée en eau) sont à l'origine de la réaction observée lors du deuxième incident d'Hydapro. A noter que l'ATCC a une solubilité dans l'eau de l'ordre de 20 g/L.

3.4.1.2 Résultats des essais en C80

Les résultats des essais sont reportés dans le tableau 6. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures 14 à 17.

Tableau 6 - Résultats des analyses C80 pour l'étape 1

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	ATCC (50 %) + caroat (50 %) air sec isotherme 24h à 50 °C	Aucun phénomène thermique observé (figure 14)
2	ATCC (50 %) + caroat (50 %) 65 HR% isotherme 16h à 50 °C	Aucun phénomène thermique observé (figure 15)
3	ATCC (50 %) + caroat (50 %) air sec 0,5 °C/min – Tamb à 250 °C	2 phénomènes exothermiques d'intensité moyenne à température moyenne et élevée (cf. figure 16) : - -143 J/g à 131°C - -270 J/g à 211 °C
4	ATCC (50 %) + caroat (50 %) 65 HR% 0,5 °C/min – Tamb à 250 °C	3 phénomènes exothermiques d'intensités faible et moyenne à température moyenne et élevée (cf. figure 17) : - -5 J/g à 101 °C - -146 J/g à 131°C - -243 J/g à 228 °C

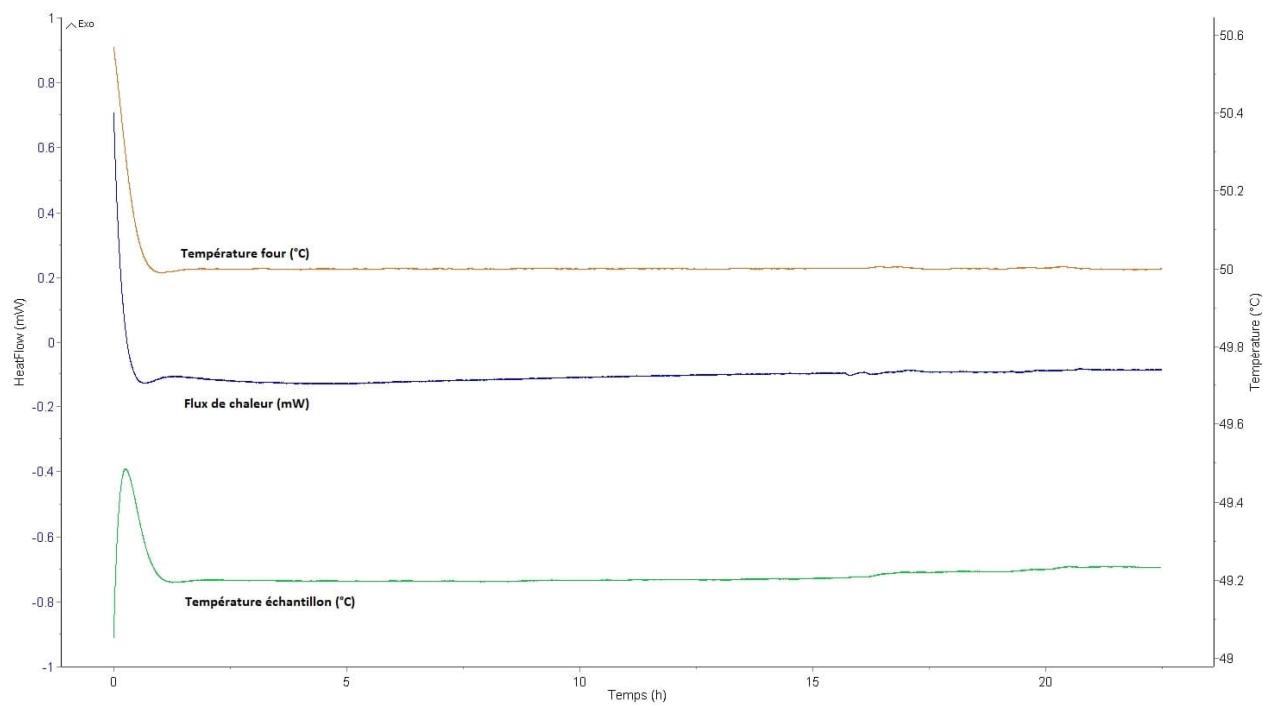


Figure 14 - Thermogramme de l'essai C80 1 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec

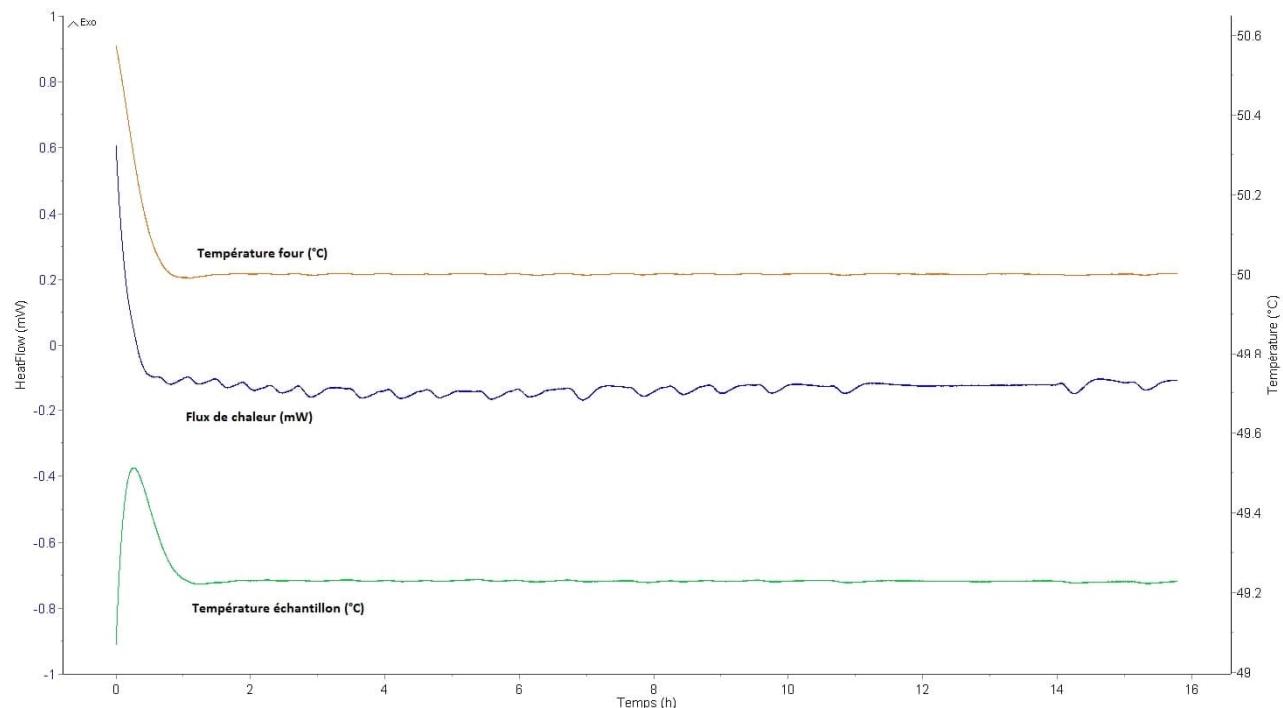


Figure 15 - Thermogramme de l'essai C80 2 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide

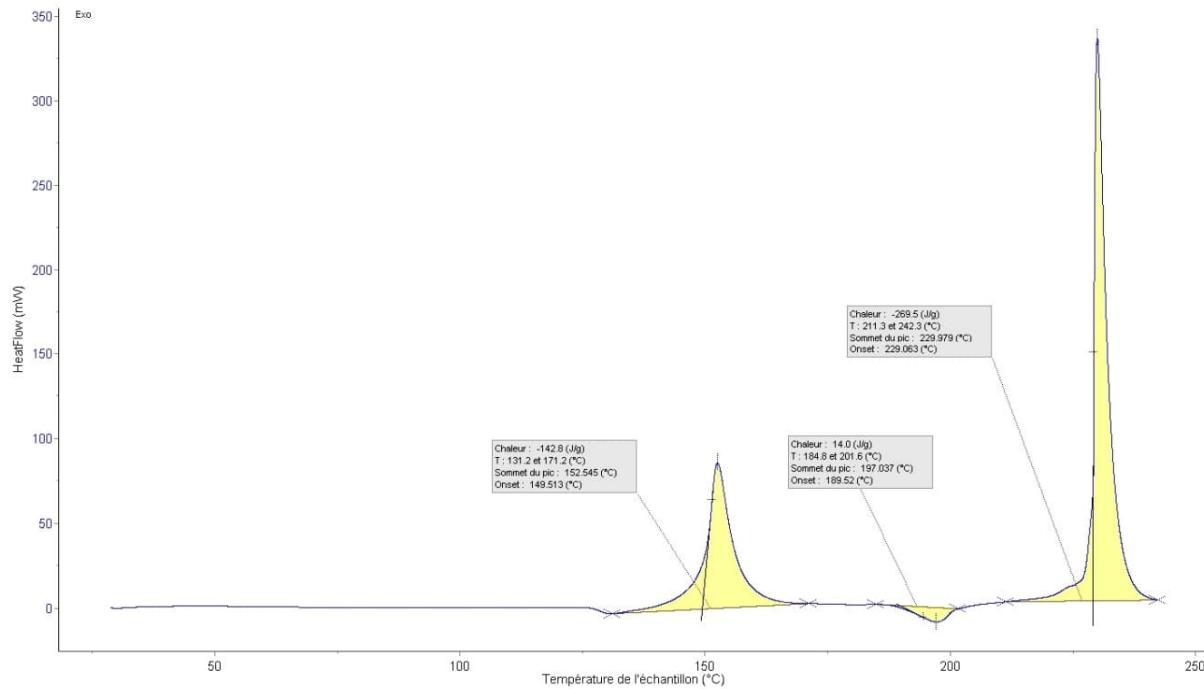


Figure 16 - Thermogramme de l'essai C80 3 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec

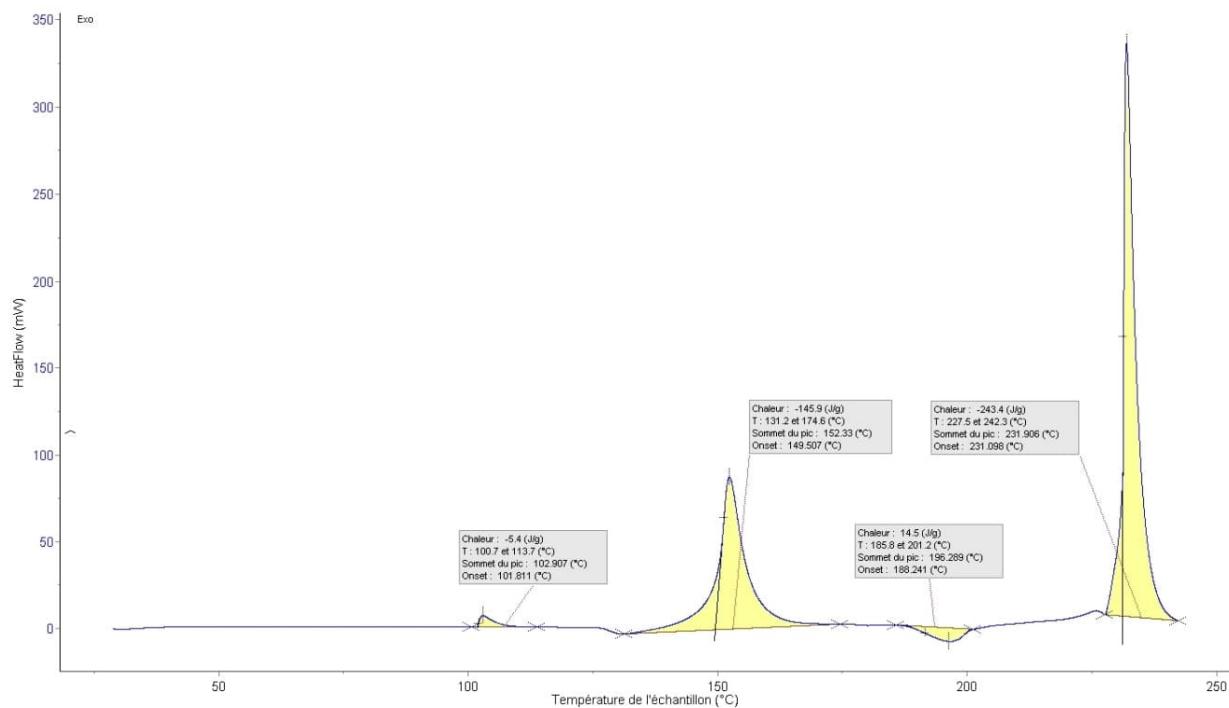


Figure 17 - Thermogramme de l'essai C80 4 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide

Les résultats des essais C80 sur les différents échantillons mettent en évidence les points suivants :

- Les deux essais C80 conduits en isotherme, sous un flux d'air sec et un flux d'air à 65 HR%, sur plusieurs heures, n'ont pas mis en évidence de phénomène thermique, donc de réaction exothermique. L'aspect du flux de chaleur sur la figure 15, en forme de vaguelettes, ne correspond pas à une mesure d'énergie mais à une fluctuation du flux dû à une variation de température dans le laboratoire.
- Les deux essais conduits en mode différentiel, jusqu'à 250 °C, présentent des thermogrammes similaires. On observe un petit pic exothermique supplémentaire sur l'essai en présence d'air humide, autour de 100 °C, mais d'une intensité négligeable. Ces deux thermogrammes sont comparables aux deux premiers pics observés sur l'essai DSC (figure 12).

Les essais réalisés en C80 ne mettent donc pas en évidence une réactivité différente du mélange d'ATCC et de caroat en présence d'air humide. Ils permettent donc d'écartier l'hypothèse selon laquelle les conditions atmosphériques auraient favorisé la réaction observée lors du premier incident d'Hydapro.

3.4.1.3 Résultats des essais en ARSST

Les résultats des essais réalisés en ARSST sont reportés dans le tableau 7. Les profils de température au cours des essais sont présentés sur les figures 18 à 21. Pour ces essais, les mesures de pression n'ont pas été exploitées car ne sont pas pertinentes dans le cadre de cette étude.

Tableau 7 - Résultats des analyses ARSST pour l'étape 1

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	ATCC 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : <ul style="list-style-type: none"> - Entre 200 et 290 °C ; - Entre 307 et 405 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 228 °C/min
2	ATCC (50 %) + caroat (50 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : <ul style="list-style-type: none"> - Entre 110 et 175 °C ; - Entre 230 et 360°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 1 240 °C/min
3	ATCC (82,5%) + eau (17,5 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : <ul style="list-style-type: none"> - Entre 102 et 123 °C ; - Entre 190 et 350°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 160 °C/min
4	ATCC (40,5 %) + caroat (40,5 %) + eau (19%) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : <ul style="list-style-type: none"> - Entre 65 et 100 °C ; - Entre 145 et 300°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 488 °C/min

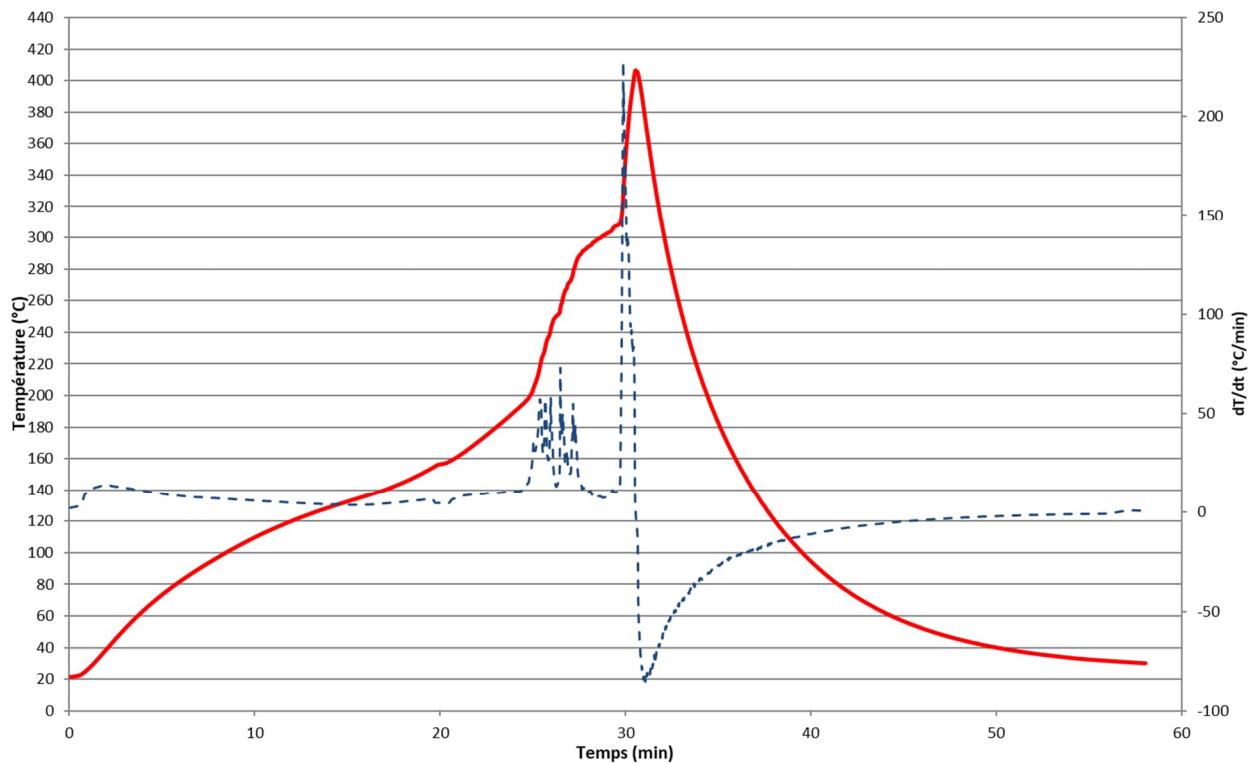


Figure 18 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 1 sur l'ATCC

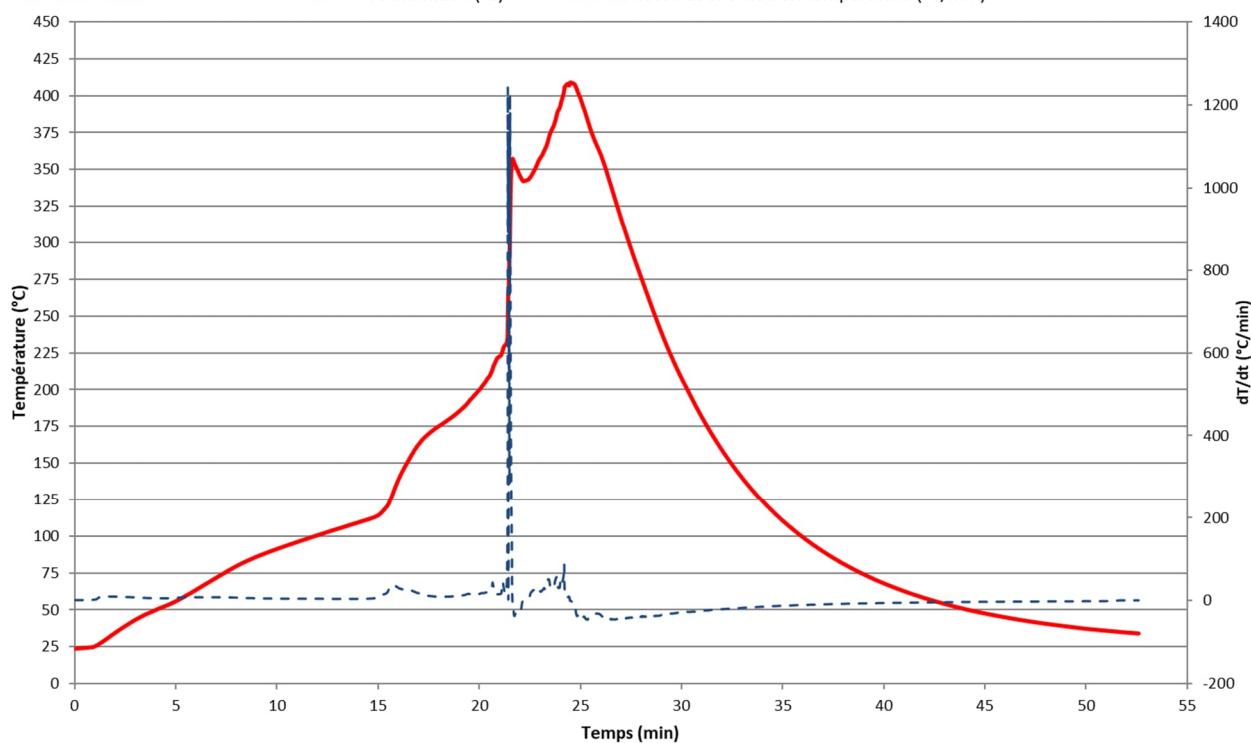


Figure 19 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 2 sur le mélange ATCC et caroat

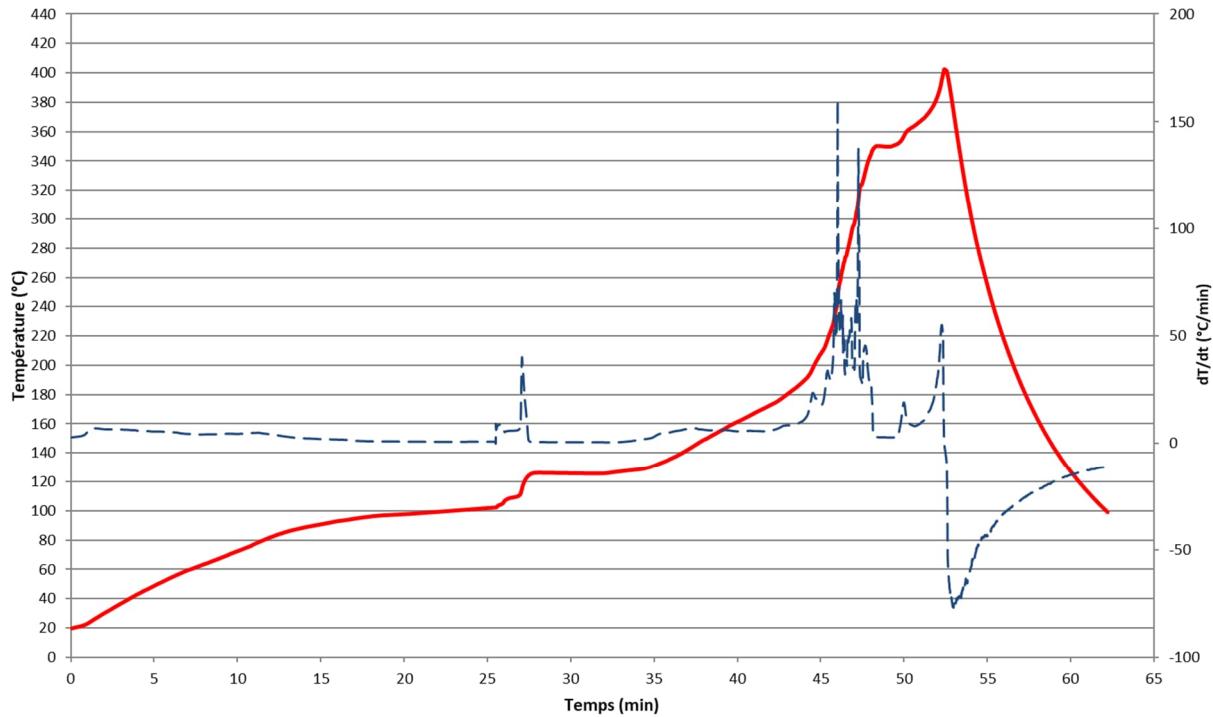


Figure 20 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 3 sur le mélange ATCC et eau

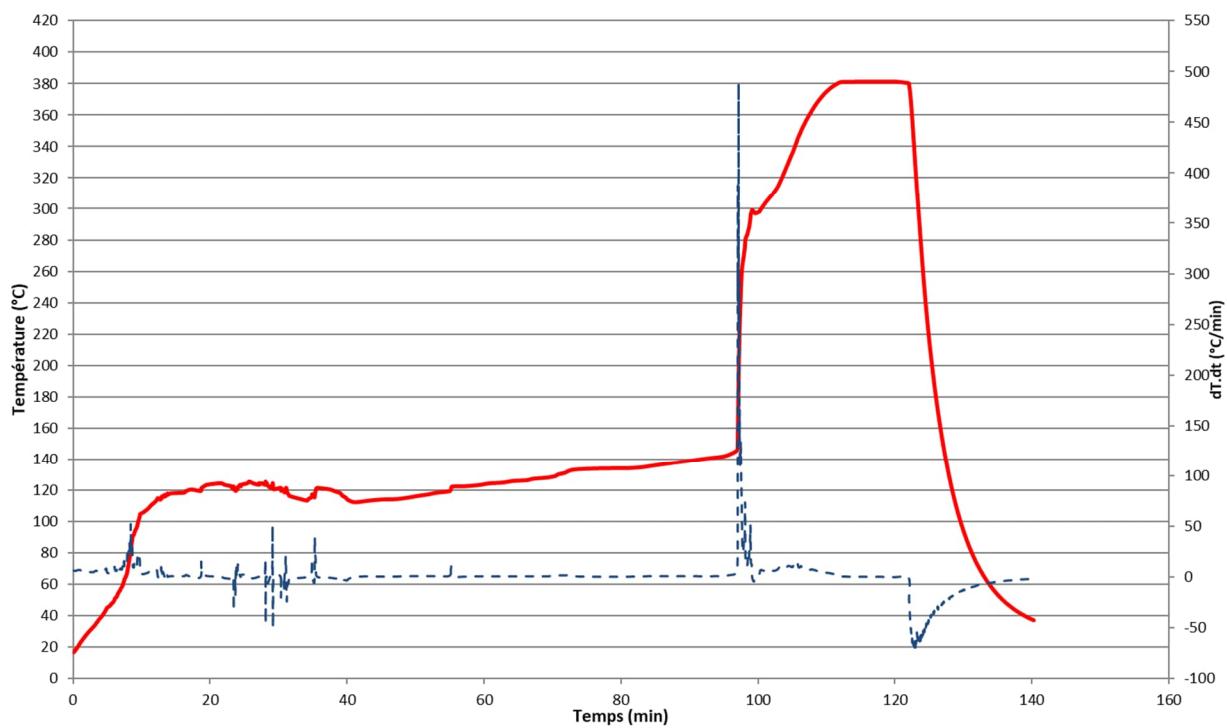


Figure 21 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 4 sur le mélange ATCC, caroat et eau

La figure 22 représente les profils de montée en température ($\frac{dT}{dt}$) en fonction de la température du milieu réactionnel pour les 4 essais. Elle permet ainsi de comparer plus finement la cinétique des phénomènes observés.

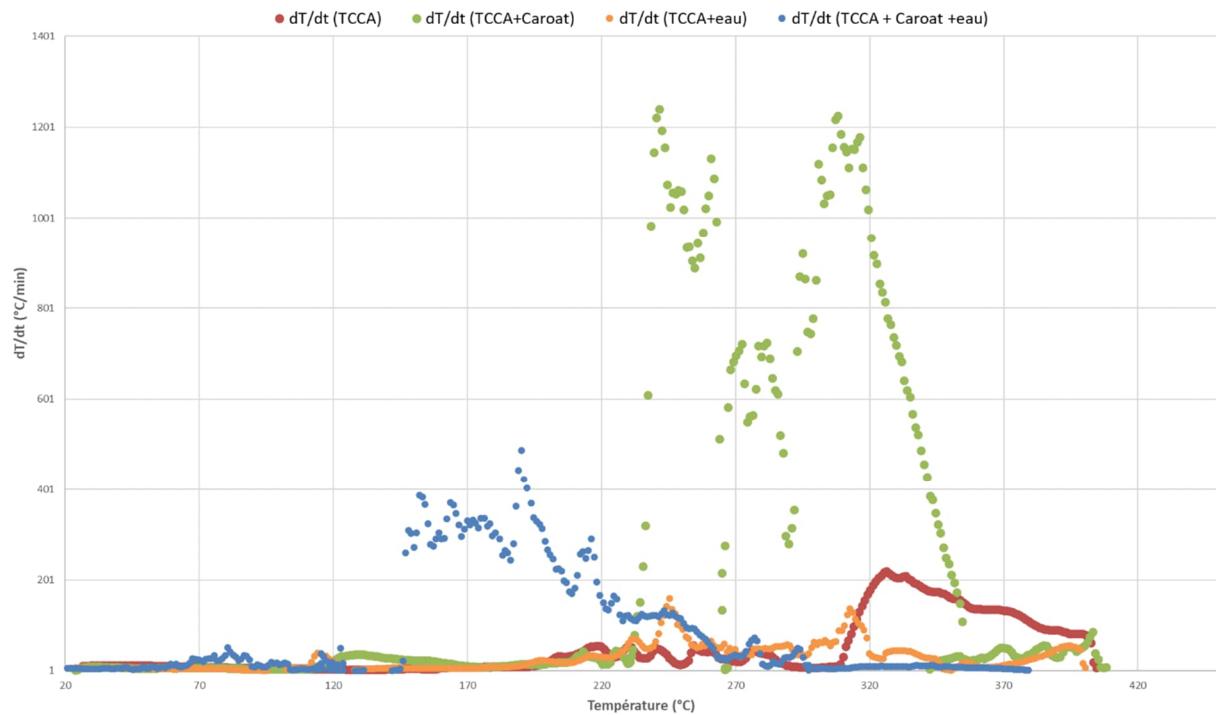


Figure 22 - Comparaison des vitesses de montée en température

Les résultats des essais ARSST sur les différents échantillons mettent en évidence les points suivants :

- L'essai sur l'ATCC seul met en évidence une réaction qui se déroule en deux temps à partir de 200 °C, ce qui est comparable aux résultats DSC.
- L'essai sur le mélange ATCC et caroat met en évidence une réaction qui se déroule en deux temps à partir de 110 °C, ce qui est comparable aux résultats DSC. La seconde réaction est très rapide, elle prend la forme d'un pic soudain sur la courbe. Les vitesses de montée en température sont bien supérieures à celles mesurées sur l'ATCC seul, ce qui semble confirmer l'interaction chimique entre les deux substances, le caroat jouant un rôle de catalyseur sur la décomposition de l'ATCC.
- L'essai sur l'ATCC en présence d'eau met en évidence une réaction démarrant à plus basse température qu'avec la substance seule. Pour autant, cette température est plus élevée que celle mesurée dans l'essai DSC. Le profil de vitesse de montée en température est inférieur à celui de l'essai sur la substance seule.
- L'essai sur le mélange ATCC et caroat en présence d'eau met en évidence un début de réaction vers 100 °C mais qui n'est pas significatif et une seconde réaction vers 190 °C. Un palier de température peut être observé entre 120 et 140 °C sur une période d'environ 90 min. Ce palier peut être dû à un changement de phase. Le profil de vitesse de montée en température est supérieur à celui de l'essai sur la substance seule mais nettement inférieur à celui de l'essai sur le mélange ATCC et caroat.

Ces essais tendent donc à confirmer l'interaction chimique entre l'ATCC et le caroat avec un effet catalytique sur la décomposition de l'ATCC multipliant les cinétiques de montée en température par un facteur 6. Ils confirment cependant que le mélange des deux produits n'implique pas une réaction à plus basse température, dans les conditions de l'essai.

Les résultats des essais en présence d'eau sont plus disparates par rapports à ceux des essais DSC réalisés sur les mêmes échantillons. Il est probable que d'autres facteurs entrent en jeu dans la réactivité de l'échantillon en présence d'eau, tel que par exemple l'homogénéisation du mélange. Les cinétiques de montée en température sont, quoiqu'il en soit, inférieures à celles mesurées sur les échantillons d'ATCC seul ou de mélange d'ATCC et de caroat.

3.4.2 Etape 2

La deuxième étape de cette étude a été axée sur les différentes recettes de galets de chlore produits par Hydrapo la veille de l'incident, qui contiennent de l'ATCC mais également d'autres substances en petite quantité tel que présenté en tableau 2, afin d'étudier les effets de celles-ci sur la réactivité de l'ATCC. De la graisse utilisée pour l'entretien des machines utilisées dans la conception des galets a été identifiée comme un autre contaminant potentiel des galets et donc investiguée dans cette étape. Cette graisse, dont la FDS a été transmise à l'Ineris, est composée à 100 % d'une huile minérale et est sous la forme d'un liquide visqueux. La réactivité des galets de chlore a donc été analysée dans les conditions suivantes :

- les trois galets seuls ;
- les trois galets en mélange avec le caroat ;
- le galet le plus réactif en mélange avec la graisse.

Des essais calorimétriques ont été réalisés selon les méthodes présentées en 3.3. Les résultats sont présentés et discutés dans ce chapitre. Pour les essais, les galets de chlore ont été broyés au mortier afin de se placer dans les mêmes conditions de stockage que dans la cuve mise en cause dans l'incident. L'échantillon du galet de chlore le plus réactif a été mélangé de manière homogène avec la graisse afin d'optimiser les interactions chimiques entre les substances et ainsi les effets observés.

3.4.2.1 Résultats des essais en DSC

Les résultats des essais sont reportés dans le tableau 9. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures 23 à 29.

Tableau 8 - Résultats des analyses DSC pour l'étape 2

Essai	Conditions expérimentales	Observations
6	Graisse 5 °C/min – Tamb à 500 °C	1 phénomène exothermique d'intensité faible à température moyenne (cf. figure 23) : - -34 J/g à 159 °C
7	Chlore choc 5 °C/min – Tamb à 500 °C	2 phénomènes exothermiques qui se succèdent à température moyenne (cf. figure 24) : - -28 J/g à 108 °C - -1 167 J/g à 141 °C
8	Chlore choc (75 %) + graisse (25 %) 5 °C/min – Tamb à 500 °C	1 phénomène exothermique d'intensité élevée à température moyenne (cf. figure 25) : - -828 J/g à 107 °C
9	Chlore lent 5 °C/min – Tamb à 500 °C	3 phénomènes exothermiques d'intensités moyenne à températures moyenne et élevée (cf. figure 26) : - -370 J/g à 141 °C - -269 J/g à 231 °C - -237 J/g à 385 °C
10	Chlore lent (75 %) + graisse (25 %) 5 °C/min – Tamb à 500 °C	2 phénomènes exothermiques d'intensités élevée à moyenne à températures moyenne et élevée (cf. figure 26) : - -1 180 J/g à 110 °C - -444 J/g à 319 °C
11	Chlore multifunction 5 °C/min – Tamb à 500 °C	3 phénomènes exothermiques d'intensités faible et moyenne à températures élevées (cf. figure 27) : - -68 J/g à 248 °C - -197 J/g à 271 °C - -207 J/g à 404 °C
12	Chlore multifunction (75 %) + graisse (25 %) 5 °C/min – Tamb à 500 °C	4 phénomènes exothermiques d'intensités faible et élevée à températures moyenne et élevée (cf. figure 28) : - -1 004 J/g à 126 °C - -18 J/g à 211 °C - -388 J/g à 317 °C - -290 J/g à 398 °C

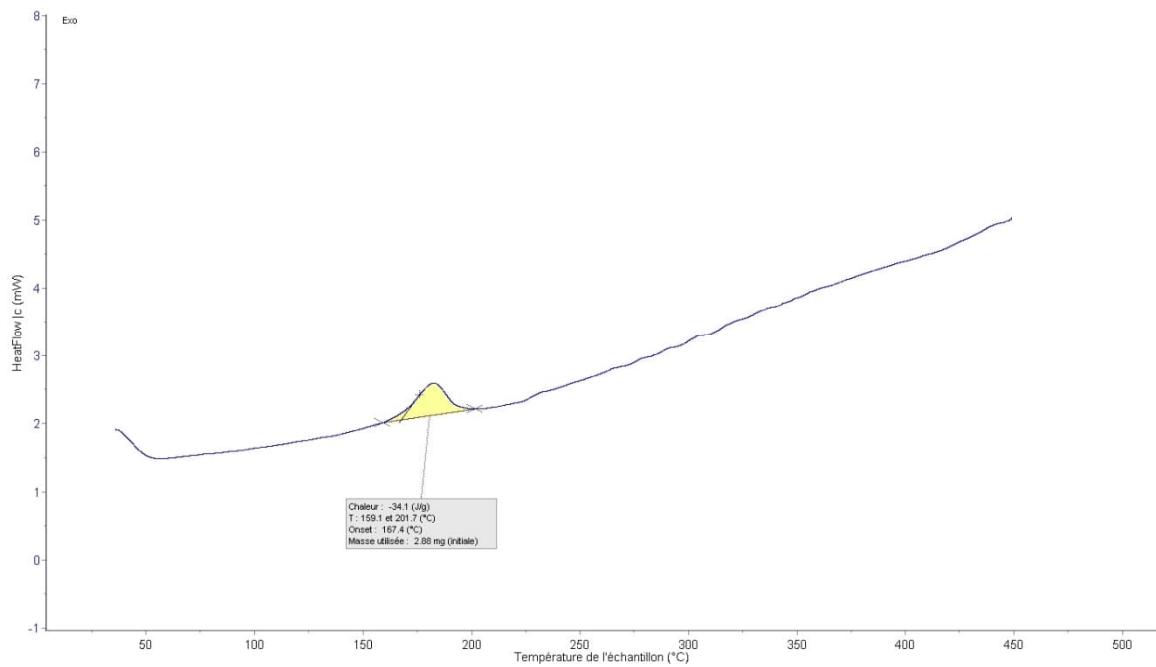


Figure 23 - Thermogramme de l'essai DSC 6 sur la graisse

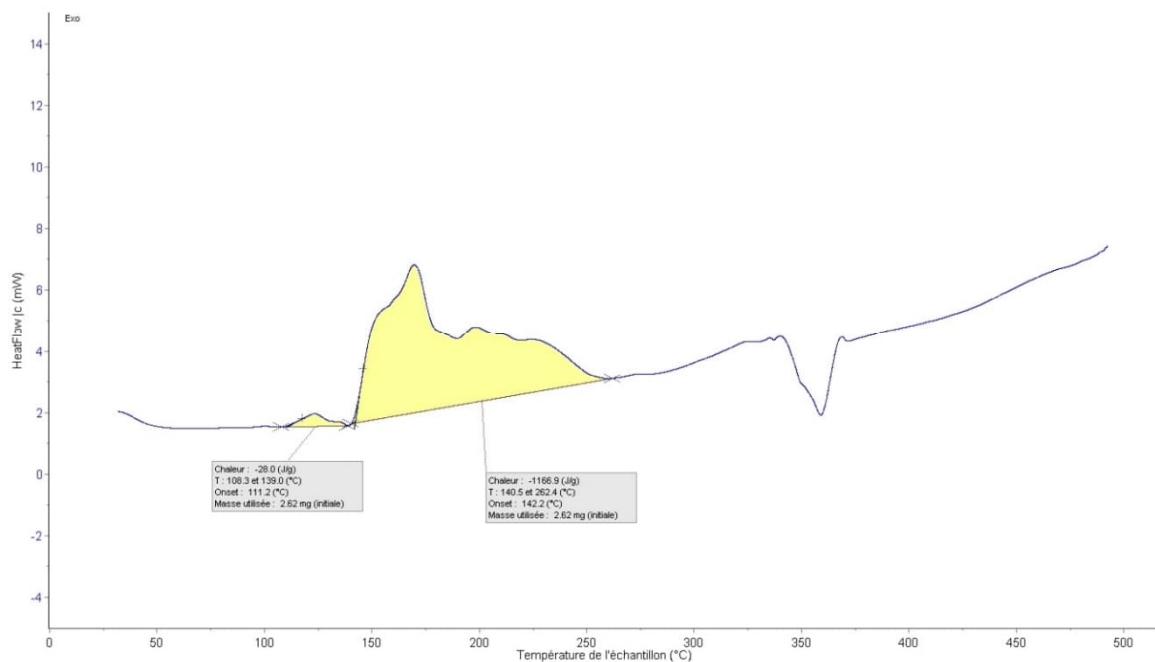


Figure 24 - Thermogramme de l'essai DSC 7 sur chlore choc

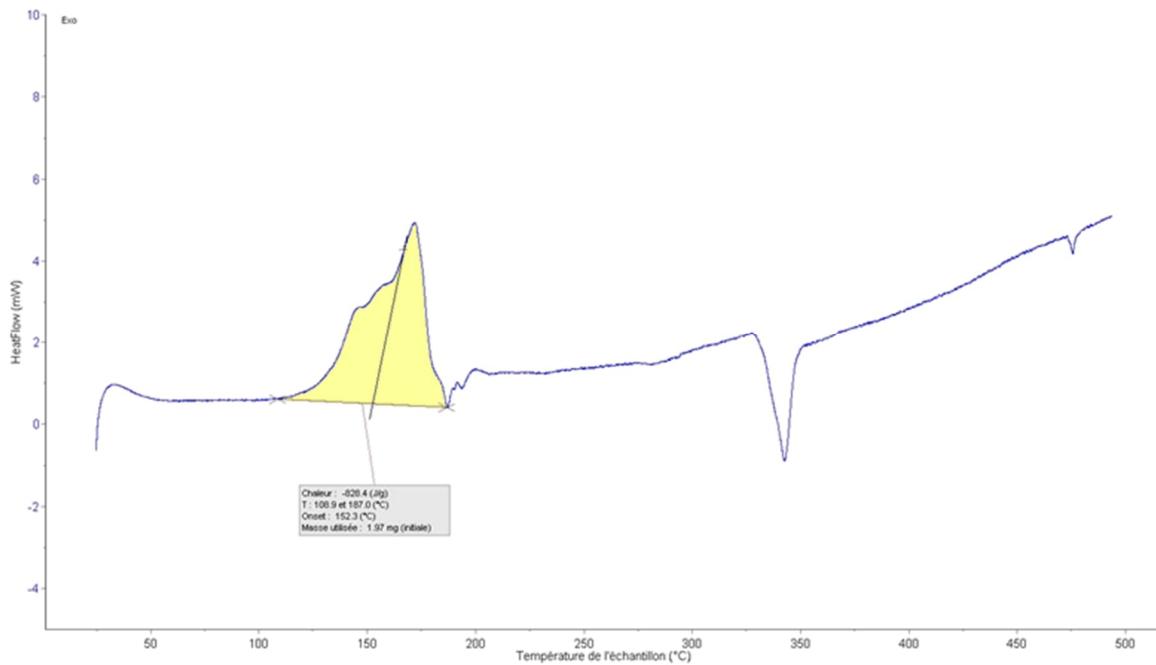


Figure 25 - Thermogramme de l'essai DSC 8 sur le mélange chlore choc et graisse

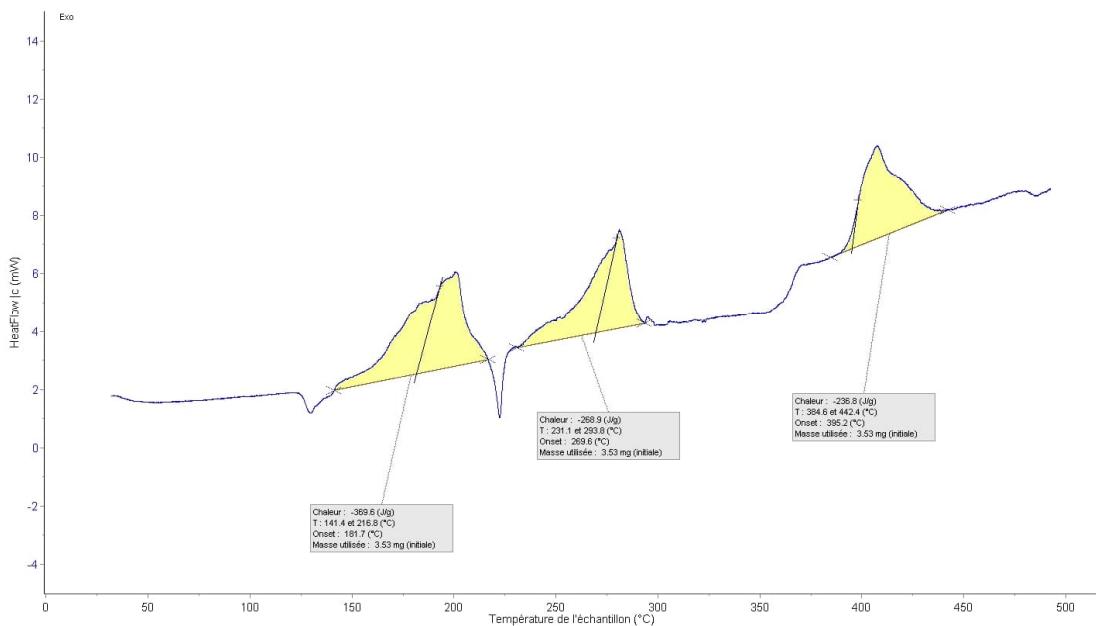


Figure 26 - Thermogramme de l'essai DSC 9 sur le chlore lent

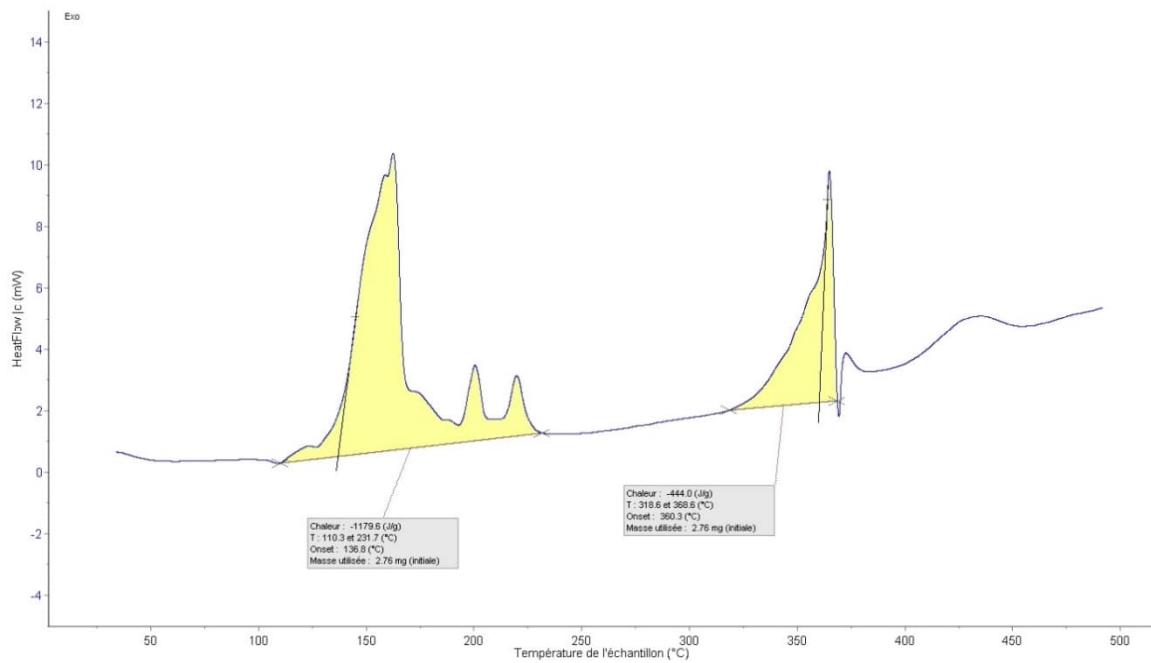


Figure 27 - Thermogramme de l'essai DSC 10 sur le mélange chlore lent et graisse

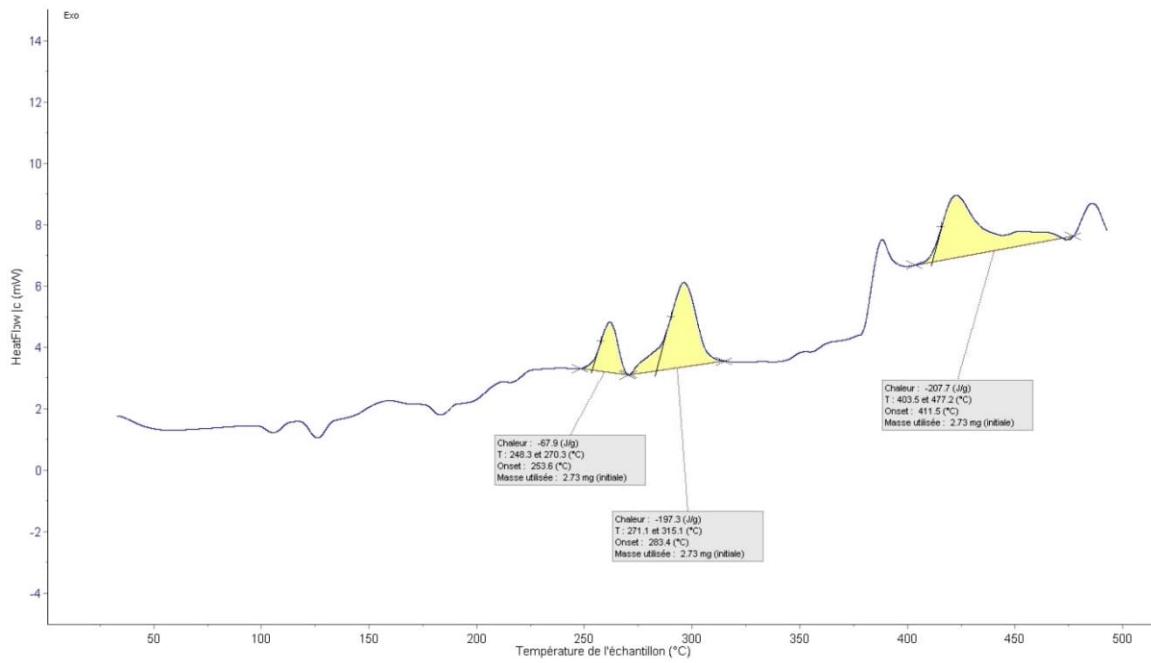


Figure 28 - Thermogramme de l'essai DSC 11 sur le chlore multifonction

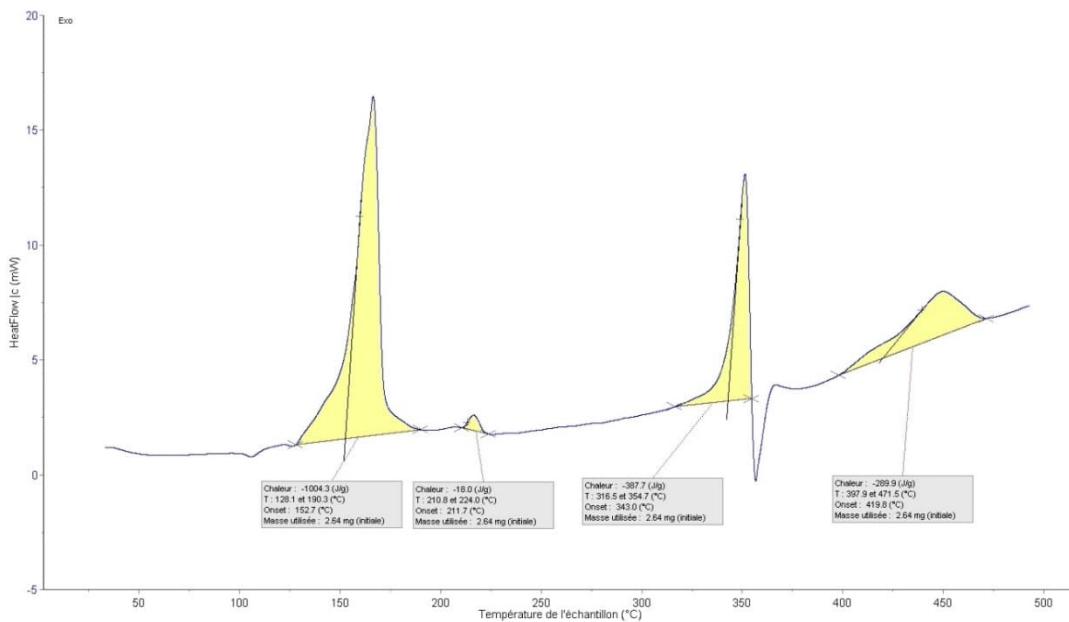


Figure 29 - Thermogramme de l'essai DSC 12 sur le mélange chlore multifonction et graisse

Les résultats des analyses DSC sur les différents échantillons mettent en évidence les points suivants :

- La graisse présente une stabilité thermique jusqu'à environ 159 °C, température à partir de laquelle elle se décompose en libérant une faible quantité d'énergie. Cette substance peut donc être considérée comme peu énergétique ;
- Le chlore choc présente une stabilité thermique jusqu'à environ 108 °C, température à partir de laquelle il se décompose en deux temps. Une première réaction d'intensité faible est suivie par une seconde, à environ 141 °C, libérant une forte quantité d'énergie. Le thermogramme est différent de celui de l'essai DSC 1 sur l'ATCC pur, et ce, malgré une proportion plus faible en ATCC dans le galet de chlore (54,5 %). L'additif semble jouer sur la réactivité de l'ATCC, le rendant plus instable thermiquement. Le mélange du chlore choc avec 25 % (en masse) de graisse semble modifier davantage la température de décomposition de l'échantillon qui est plus basse que sans graisse. L'énergie libérée est en revanche du même ordre de grandeur ;
- Le chlore lent présente une stabilité thermique jusqu'à environ 141 °C, température à partir de laquelle il se décompose selon un mécanisme réactionnel en trois temps. Le profil de décomposition du chlore lent est différent de celui de l'ATCC pur, en ce qui concerne le nombre de pics exothermiques, la température de démarrage et la quantité d'énergie libérée, et ce, malgré une concentration à 92 % en ATCC. Les additifs semblent avoir une influence sur la réactivité de l'ATCC, le rendant plus instable thermiquement et modifiant son mécanisme réactionnel. L'énergie globale libérée est cependant inférieure à celle de l'ATCC pur. Le mélange du chlore lent avec 25 % (en masse) de graisse semble avoir une forte influence sur la décomposition de l'échantillon, qui démarre à température plus basse et se traduit par une première décomposition libérant une grande quantité d'énergie de l'ordre de 1 180 J/g puis une seconde décomposition à plus haute température. L'énergie globale libérée est supérieure à celle du chlore lent seul ;
- Le chlore multifonction présente une stabilité thermique jusqu'à environ 248 °C, température à partir de laquelle il se décompose selon un mécanisme réactionnel complexe. Le profil de décomposition du chlore multifonction est différent de celui de l'ATCC pur et semble plus complexe avec un certain nombre de pics exothermiques, notamment à haute température (> 400 °C). Les additifs semblent avoir une influence sur la réactivité de l'ATCC en modifiant son mécanisme réactionnel.

L'énergie globale libérée est cependant inférieure à celle de l'ATCC pur. Le mélange du chlore multifonction avec 25 % (en masse) de graisse semble avoir une forte influence sur la décomposition de l'échantillon, qui démarre à température plus basse et se traduit par une première décomposition libérant une grande quantité d'énergie de l'ordre de 1 004 J/g puis d'autres décompositions à plus haute température. L'énergie globale libérée est supérieure à celle du chlore multifonction seul.

Les essais DSC réalisés dans le cadre de cette seconde étape mettent en évidence une réactivité différente en fonction de la nature du galet de chlore. La concentration en ATCC des trois galets ainsi que la présence des additifs (substances chimiques présents dans la composition) jouent un rôle sur le profil réactionnel, .

Par ailleurs, les essais conduits avec 25 % (en masse) de graisse mènent à la même conclusion pour chaque type de galet. La graisse, qui est presque inerte seule (cf. essai DSC 6), semble avoir une forte interaction sur la réactivité des galets d'un point de vue de la température de démarrage de leur décomposition et de l'énergie globale libérée dans la plage de température considérée dans les essais.

3.4.2.2 Résultats des essais en ARSST

Les résultats des essais sont reportés dans le tableau 10. Les profils de température au cours des essais sont présentés sur les figures 30 à 34. Pour ces essais, les mesures de pression n'ont pas été exploitées car ne sont pas pertinentes dans le cadre de cette étude.

Tableau 9 - Résultats des analyses ARSST pour l'étape 2

Essai	Conditions expérimentales	Observations
5	Chlore choc (50 %) + caroat (50 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Une réaction exothermique (cf. figure 30) : - Entre 111 et 345 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 719 °C/min
6	Chlore multifonction (50 %) + caroat (50 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques (cf. figure 31) : - Entre 123 et 169 °C - Entre 190 et 370 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 725 °C/min
7	Chlore lent (50 %) + caroat (50 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Une réaction exothermique (cf. figure 32) : - Entre 115 et 310 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 2 332 °C/min
8	Chlore lent 2°C/min – Tamb à 400 °C	Une réaction exothermique (cf. figure 33) : - Entre 125 et 314 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 565 °C/min
9	Chlore lent (77 %) + graisse (33 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Une réaction exothermique (cf. figure 34) : - Entre 111 et 291 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 9 286 °C/min

— Téchantillon (°C) - - - vitesse de montée en température (°C/min)

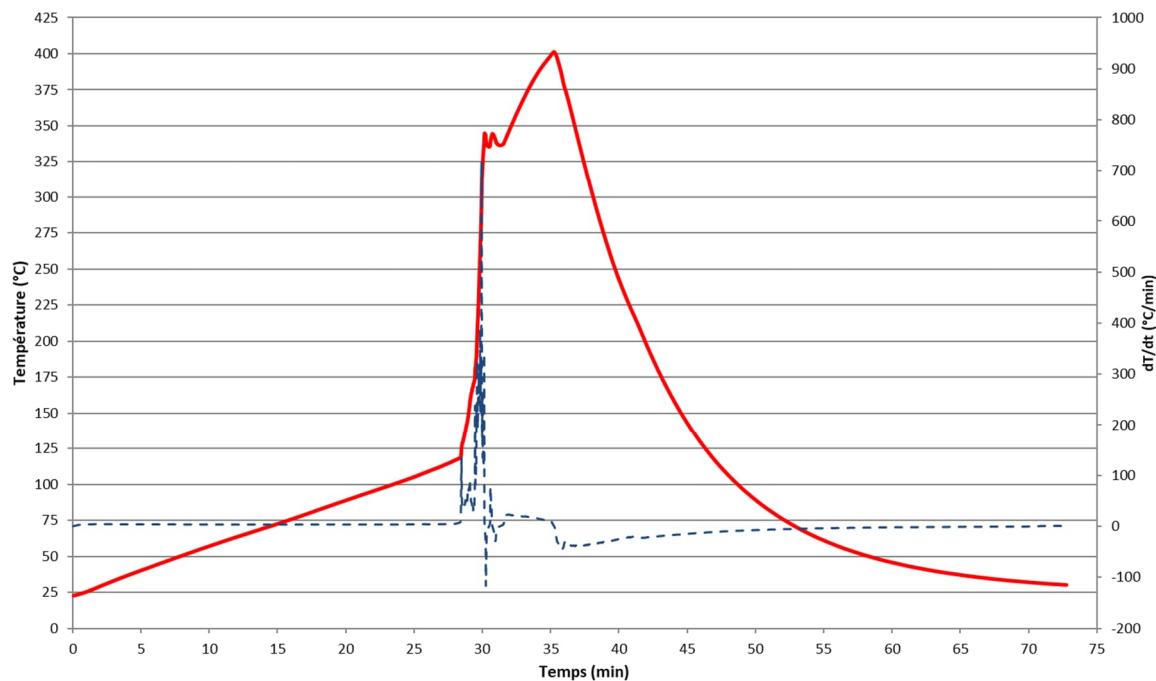


Figure 30 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 5 sur le mélange chlore choc et caroat

— Téchantillon (°C) - - - vitesse de montée en température (°C/min)

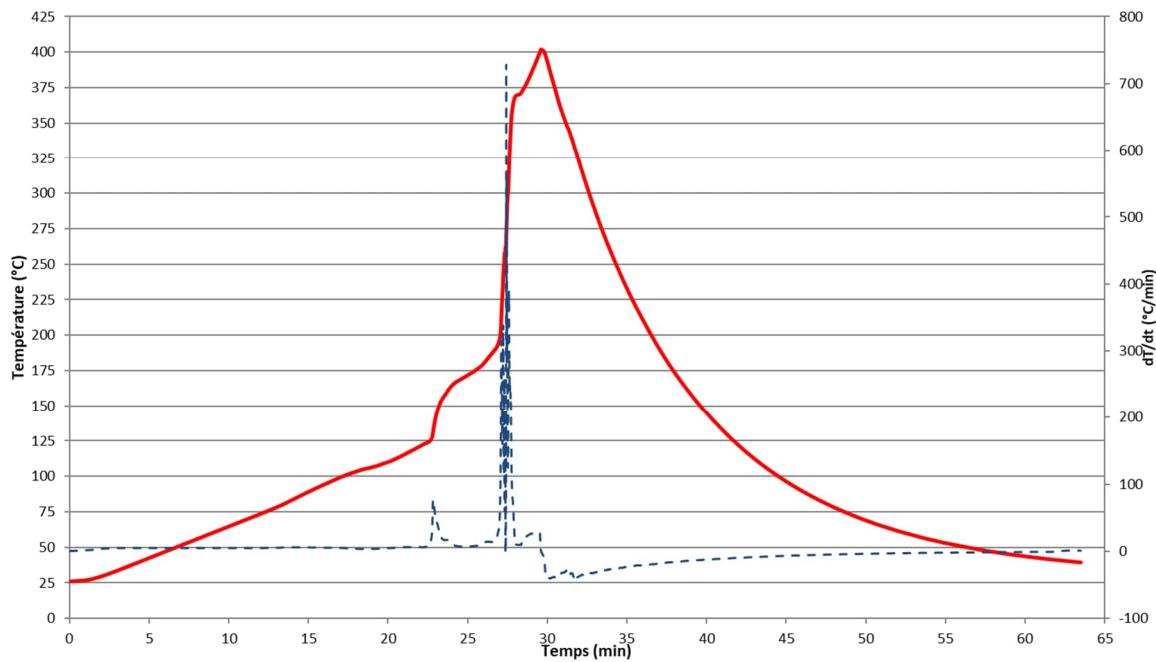


Figure 31 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 6 sur le mélange chlore multifonction et caroat

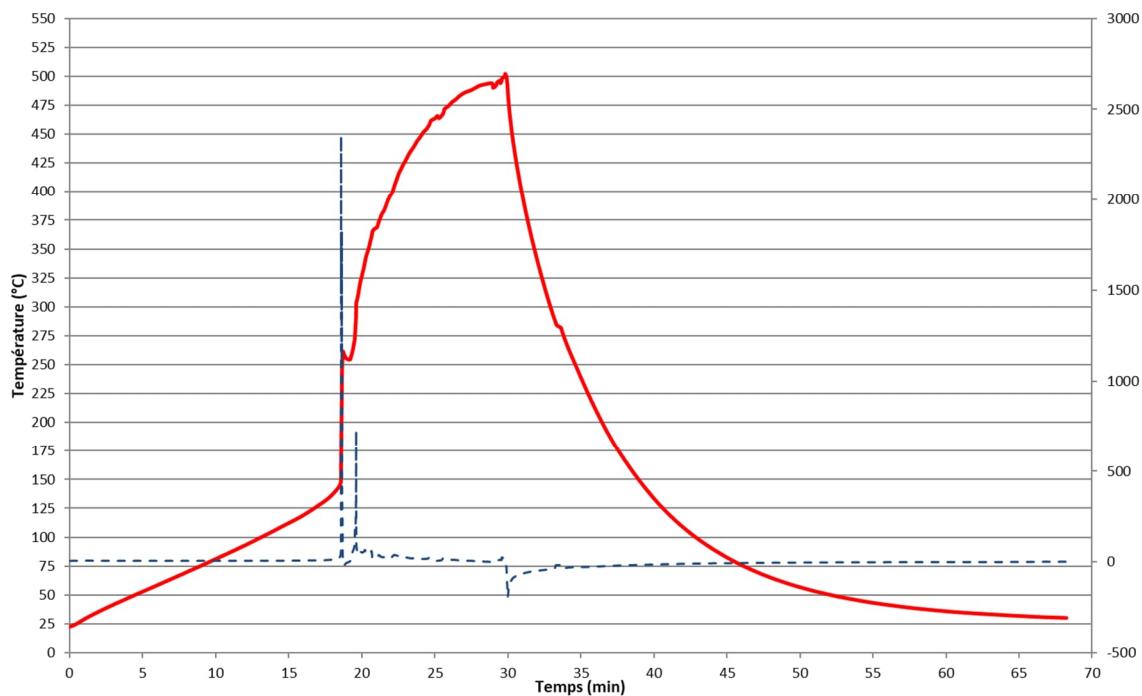


Figure 32 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 7 sur le mélange chlore lent et caroat

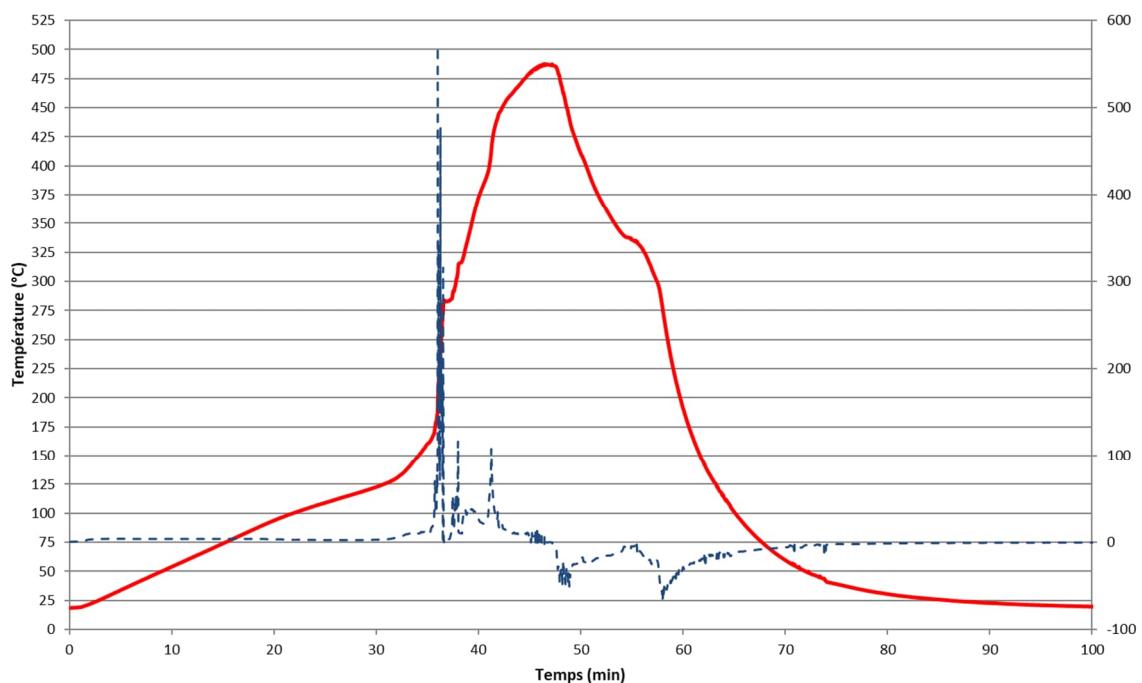


Figure 33 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 8 sur le chlore lent

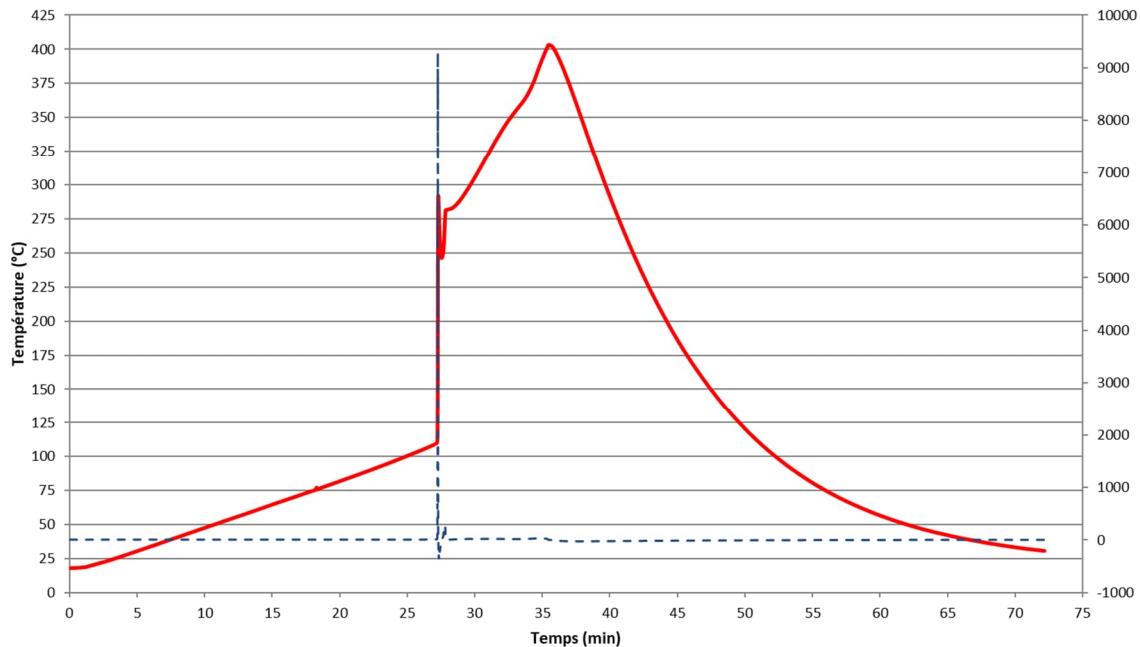


Figure 34 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 9 sur le mélange de chlore lent et de graisse

La figure 35 représente les profils de montée en température ($\frac{dT}{dt}$) en fonction de la température du milieu réactionnel pour les 3 essais sur les 3 galets en mélange avec le caroat. Elle permet ainsi de comparer plus finement la cinétique des phénomènes observés.

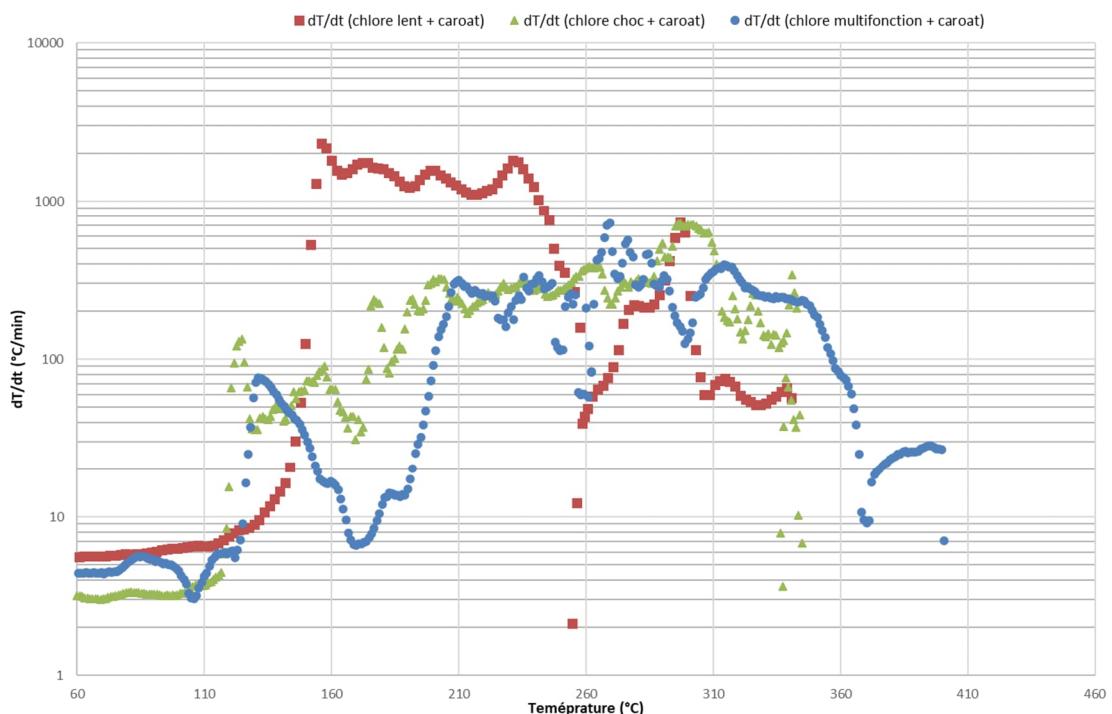


Figure 35 - Comparaison des profils de montée en température en fonction de l'échantillon

La figure 36 représente les profils de montée en température ($\frac{dT}{dt}$) en fonction de la température du milieu réactionnel pour les 3 essais conduits avec le chlore lent.

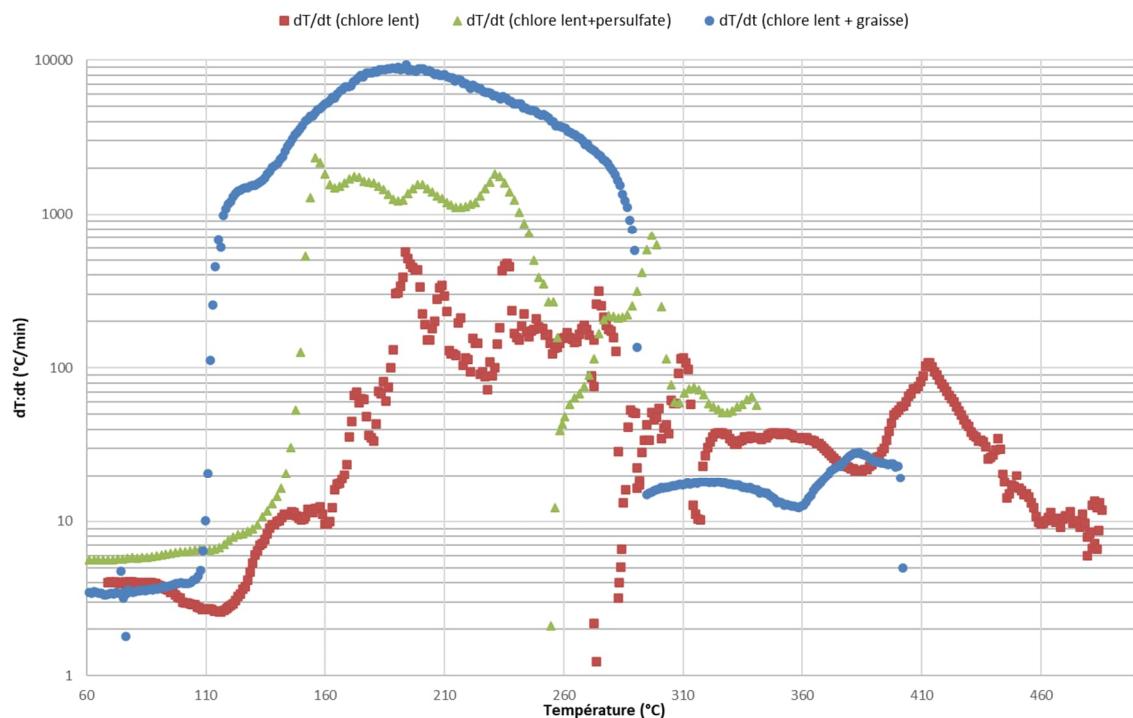


Figure 36 - Comparaison des profils de montée en température en fonction du contaminant

L'analyse des résultats des essais ARSST sur les différents échantillons permet de mettre en évidence les points suivants :

- Les différents types de galets de chlore en mélange avec le caroat entrent en décomposition exothermique à une température relativement similaire, entre 111 et 123 °C. Le chlore multifonction suit une décomposition en deux temps avec une première décomposition plutôt lente suivie par une plus intense à 190 °C. Dans les trois cas, la décomposition de l'échantillon est très violente et comparable à celle de l'essai ARSST 3 sur le mélange d'ATCC et de Caroat. On constate cependant une différence de cinétique de décomposition sur le chlore lent, tel que montré en figure 35. La vitesse de montée en température est bien plus élevée sur cet échantillon que les deux autres, et à une température relativement plus basse, avec une vitesse maximale de 2 332 °C/min contre 719 à 725 °C/min pour les deux autres galets de chlore.
- La décomposition du chlore lent est catalysée par le caroat et d'avantage encore par la graisse.
- La figure 36 compare le profil de vitesse de montée en température des échantillons sur ces trois essais. Elle met en évidence l'influence de la graisse sur la décomposition de chlore lent avec des vitesses bien plus élevées qu'avec le caroat. La vitesse maximale mesurée de 9 286 °C/min est supérieure d'un facteur 4 à celle mesurée avec le caroat.

Ces essais permettent de comparer la réactivité des galets de chlore en mélange avec le caroat. L'interaction chimique des galets avec le caroat est confirmé comme lors de l'étape 1 avec l'ATCC. Le chlore lent semble avoir une décomposition plus violente que les deux autres galets avec le caroat.

Dès lors, cet échantillon a été testé seul et en mélange avec la graisse afin d'évaluer l'influence de cette dernière sur la décomposition de l'échantillon. Il a été mis en évidence que la graisse influence également la réactivité du chlore lent en ayant un effet catalytique encore plus important que le caroat. La température de décomposition observée dans les essais ARSST ne semble cependant pas être impactée.

Il a donc été décidé d'évaluer le comportement d'un échantillon à plus basse température, en conditions pseudo-adiabatiques et sur une période plus longue lors d'un essai en calorimètre VSP2.

3.4.2.3 Résultats des essais en VSP2

La figure 37 représente le profil de température du mélange au cours de l'essai. La figure 38 est un zoom sur la courbe avant l'emballage. La figure 39 est un zoom sur la l'évolution de la température de l'échantillon et de la température du four qui assure la régulation de température et permet les conditions pseudo-adiabatiques. Pour cet essai, les mesures de pression n'ont pas été exploitées car elles ne sont pas pertinentes dans le cadre de cette étude.

INERIS

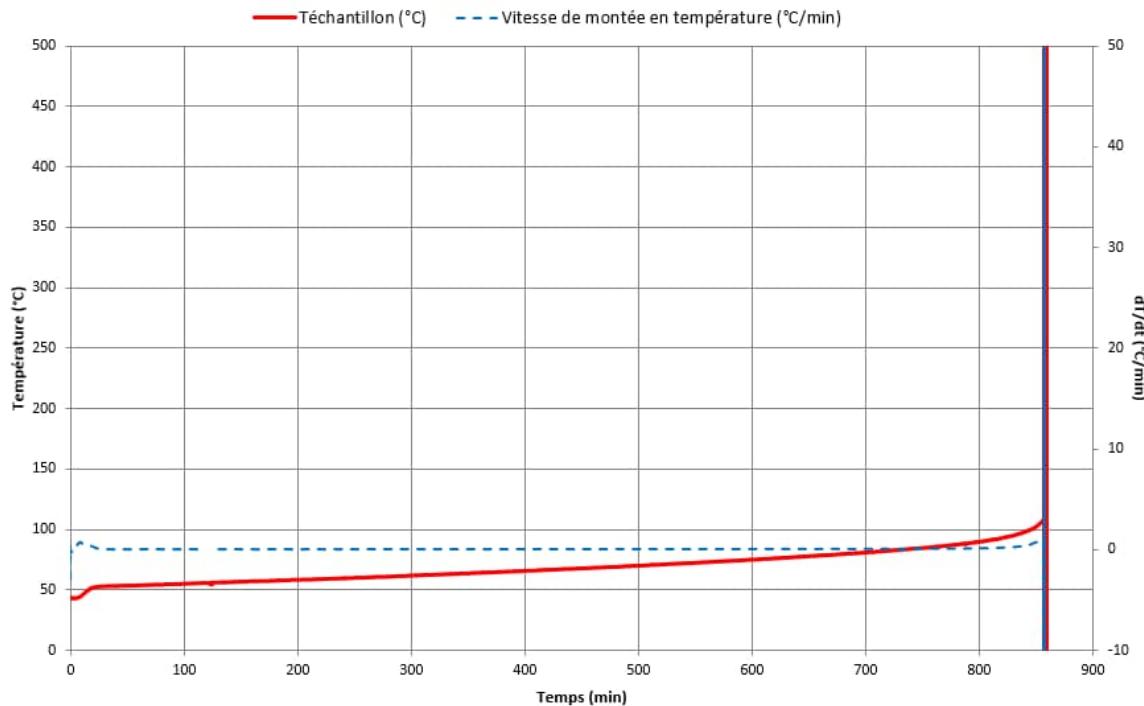


Figure 37 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 1

INERIS

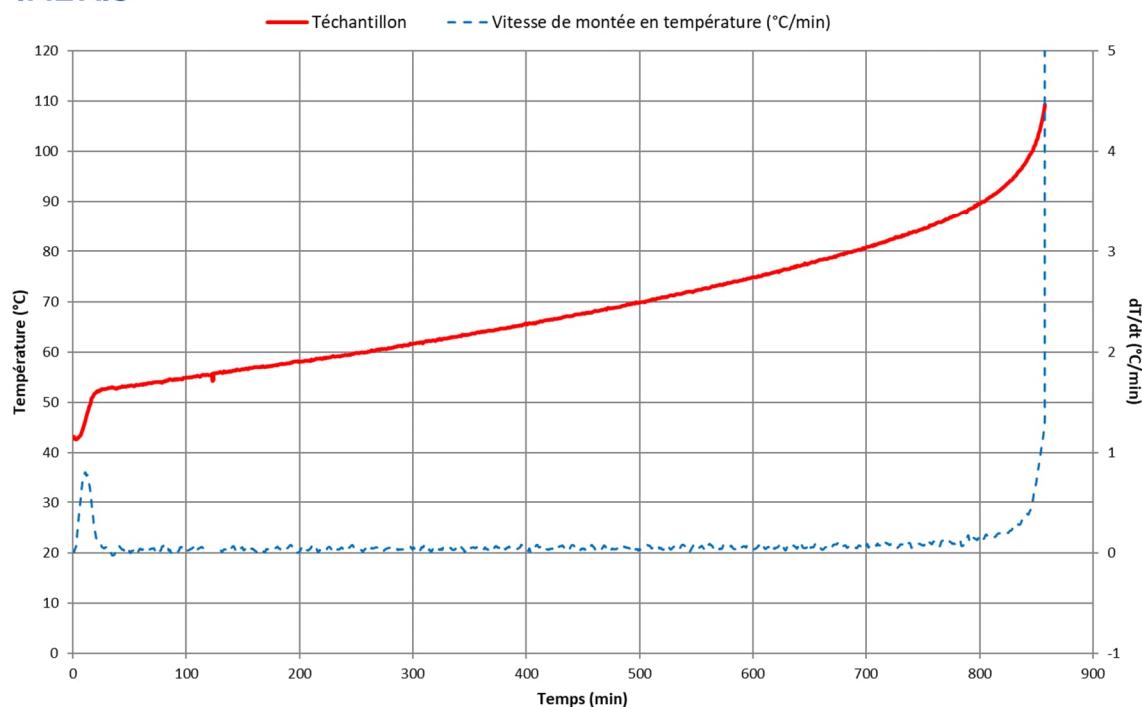


Figure 38 - Zoom sur les résultats avant emballage

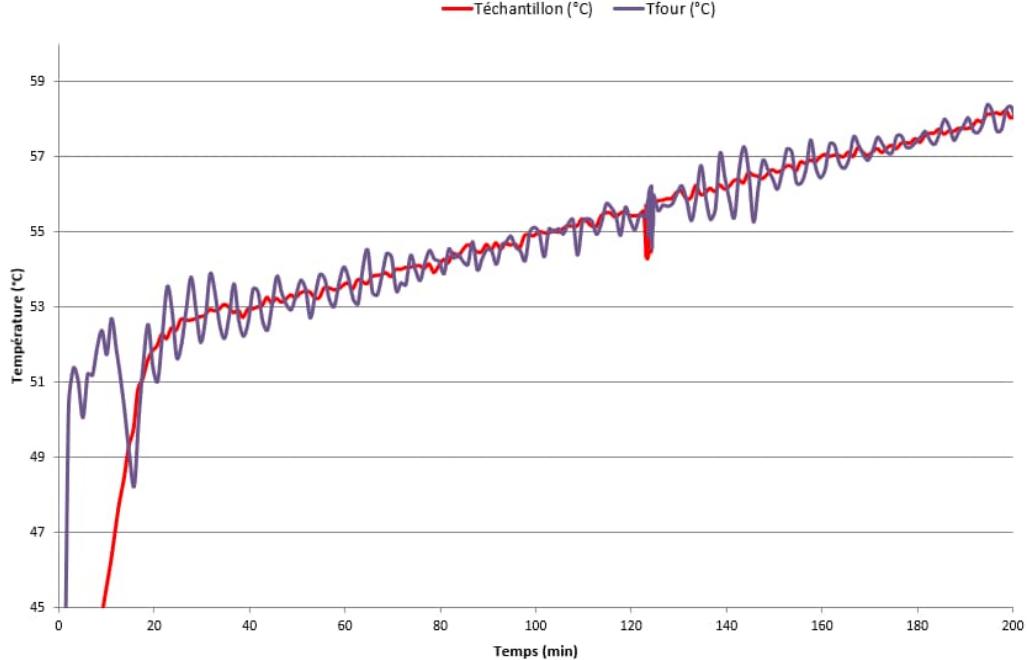


Figure 39 - Zoom sur l'évolution de la température de l'échantillon et du four

Pour cet essai, et comme précisé en 3.4.2, le galet de chlore lent broyé a été mélangé de façon homogène avec la graisse afin d'optimiser les effets. Un échantillon de 70 g a été préparé avec 10 % (en masse) de graisse.

L'échantillon a été chauffé avec le four auxiliaire du calorimètre jusqu'à 50-53 °C, température à laquelle le four auxiliaire a été coupé et le four de garde maintenu pour assurer les conditions pseudo-adiabatiques.

On observe sur les figures 37 et 38 une montée en température très lente et continue de l'échantillon, signe d'un auto-échauffement. La figure 39 montre la régulation de la température opérée par le four de garde de manière à contenir l'énergie libérée progressivement par l'échantillon.

Cet auto-échauffement se déroule de manière lente, pendant environ 750 min avant d'accélérer progressivement une fois la température de 80 °C atteinte, tel que le montre la figure 38. Sur cet intervalle de temps, la vitesse d'auto-échauffement est donc de l'ordre de 0,04 °C/min.

Une fois la température de 80 °C atteinte, l'auto-échauffement accélère de manière exponentielle, signe qu'un emballement de réaction se produit. Vers 110 °C, la température accélère brutalement. La température maximale enregistrée pendant l'emballement est d'environ 280 °C, puis les thermocouples ont cédé probablement sous l'effet de la violence de l'emballement.

Cet essai permet de mettre en évidence qu'à une température inférieure aux températures de début de réactions observées lors des essais DSC et ARSST sur les mélanges de chlore lent et de graisse, une réaction exothermique se produit en conditions adiabatiques. Du fait d'une température plus basse, cette réaction se déroule de manière très lente mais permet un auto-échauffement progressif de l'échantillon jusqu'à atteindre une plus haute température où l'emballement de la réaction se produit.

Dans le cadre de cet essai, l'auto-échauffement est rendu possible grâce aux conditions pseudo-adiabatiques imposées par le VSP2. Cependant, ces conditions peuvent être approchées dans le cadre d'un stockage de gros volume qui limite les transferts thermiques par conduction vers l'extérieur. Dans ce cas, la production de chaleur peut être plus rapide que la dissipation de cette même chaleur. Les résultats de l'essai montrent que le scénario d'auto-échauffement d'une partie des galets de chlore contaminés par de la graisse et située à cœur du stockage dans la cuve de 1m³ lors du premier évènement est plausible. Cet auto-échauffement aurait pu fournir l'énergie nécessaire pour initier la décomposition thermique de la part non contaminée de galets de chlore à proximité et ensuite conduire aux effets observés. Pour un échantillon de matière auto-réactive, la température de décomposition auto-accélérée est un effet combiné de la température ambiante, de la cinétique de réaction, du volume considéré et des propriétés de transfert de chaleur de la substance et de son contenant [10].

4 Conclusion

Dans la nuit du 7 juillet 2023, un dégagement de fumée avec départ de feu a eu lieu sur une cuve de stockage de poudre de galets de chlore dans l'usine d'Hydapro, située à Lédenon, dont l'activité consiste en la fabrication de galets destinés au traitement de l'eau des piscines. La cuve concernée, d'un volume d'environ 1 m³, contenait de la poudre de galets de chlore non conformes, broyés et stockés avant d'être réinjectés dans le cycle de production. Ces galets de chlore sont constitués principalement d'ATCC (acide trichloro-cyanurique). Dans la nuit, une montée en température de la benne s'est produite avec génération de fumée et propagation vers des bigs bags situés à proximité et stockant également de la poudre d'ATCC. Les sapeurs-pompiers sont intervenus pour neutraliser ce départ de feu, d'abord avec un émulseur avec de l'eau. Au lendemain, une société de traitement des déchets est intervenue pour nettoyer la zone. Les déchets de poudre de chlore imbibés d'eau, prenant la forme de pâte, ont été stockés dans une benne. Durant la nuit suivant l'incident, un nouvel échauffement s'est produit dans ces bennes de déchets nécessitant une nouvelle intervention des sapeurs-pompiers. Les déchets ont, cette fois-ci, été noyés dans le bassin de rétention du site.

Le BEA-RI a missionné l'Ineris afin d'étudier l'hypothèse d'une contamination des galets de chlore broyés par deux contaminants. Le premier contaminant est un mono persulfate, du caroat, stocké dans une zone à proximité et utilisé en fabrication la veille de l'incident. Le second contaminant est de la graisse utilisée pour l'entretien des machines sur la ligne de fabrication des galets. En parallèle de cela, le BEA-RI a également demandé à l'Ineris une évaluation de la réactivité des galets de chlore avec l'eau afin de confirmer son rôle dans le second incident dans le stockage des déchets.

Pour répondre à ces interrogations, l'Ineris a conduit une étude calorimétrique en deux temps.

Une première étape expérimentale s'est concentrée sur l'étude de la réactivité de galets d'ATCC purs et en mélange avec du caroat et/ou de l'eau. L'objectif de ces essais était d'évaluer l'influence du caroat et de l'eau sur la réactivité de l'ATCC.

Les essais conduits en calorimètre DSC montrent que l'ATCC et le caroat sont des substances énergétiques mais qu'elles ne sont pas susceptibles de se décomposer à température ambiante. Le mélange des deux substances ne semble pas exercer d'influence sur leur stabilité thermique mais influe cependant sur la quantité d'énergie libérée. En outre, les essais en calorimètre ARSST mettent en évidence un effet catalytique du caroat lorsque mélangé avec l'ATCC en augmentant de manière significative les cinétiques de décomposition du mélange. Ces essais témoignent d'une interaction chimique entre les deux substances.

Les essais conduits sur l'ATCC en présence d'eau tendent à confirmer les données issues de la littérature. Lorsque l'ATCC est en contact avec une faible quantité d'eau, une réaction exothermique se déroule à une température plus basse que la température de décomposition de l'ATCC. Cette réaction donne lieu à la décomposition de l'ATCC et la libération d'une grande quantité d'énergie. Ces informations tendent à rendre plausible l'hypothèse selon laquelle les déchets récupérés après intervention des pompiers, composés de pâtes mouillées de galets de chlore et stockés en grande quantité sous benne, ont conduit à un auto-échauffement de la masse.

Enfin, les essais conduits en calorimètre C80 sur des mélanges d'ATCC et de caroat dans un environnement humide ne montrent pas d'influence de l'humidité de l'air sur la réactivité du mélange.

Une seconde étape expérimentale a été conduite sur les formules de trois galets de chlore produits la veille de l'incident afin de se rapprocher au mieux des conditions de l'incident. Ces galets sont constitués principalement d'ATCC (de 54,8 à 92 %) et d'additifs. L'objectif de ces essais était de comparer la réactivité de ces galets avec celle de l'ATCC, en présence notamment de caroat, et également d'évaluer l'influence de la graisse sur la réactivité des galets.

Les essais conduits en calorimètre DSC montrent que la réactivité des galets seuls est différente de celle de l'ATCC, mettant en évidence l'influence des additifs. Les essais réalisés en calorimètre ARSST sur les mélanges de galets de chlore et de caroat, dans les mêmes proportions que lors de l'étape 1, montrent le même type d'interaction qu'avec l'ATCC pur. Le mélange de deux produits semble catalyser la décomposition de produit. Le galet de chlore lent, le plus concentré en ATCC, est celui qui présente les effets les plus importants en termes de cinétique de décomposition.

Par ailleurs, l'analyse des résultats des essais DSC sur les galets de chlore en mélange avec 25 % (en masse) de graisse mènent à la même conclusion pour chaque type de galet. La graisse, qui est presque inerte seule, semble avoir une forte interaction sur la réactivité des galets d'un point de vue de la température de démarrage de leur décomposition et de l'énergie globale libérée dans la plage de température considérée dans les essais.

Un essai ARSST a été réalisé sur le galet de chlore lent, présentant le profil le plus réactif, en mélange avec de la graisse. Cet essai confirme l'interaction de la graisse avec le galet de chlore lent et met en évidence un effet catalytique encore plus important que le caroat. La vitesse maximale de montée en température (donc la cinétique de décomposition) du mélange de chlore lent avec la graisse est supérieure d'un facteur de 16 à celle du chlore lent seul et d'un facteur de 4 à celle du chlore lent en mélange avec le caroat.

Dès lors, un dernier essai a été conduit en calorimètre VSP2 afin d'évaluer le caractère auto-réactif de ce mélange à plus basse température. L'essai a été conduit en conditions pseudo-adiabatiques à une température proche de l'ambiante (50-53 °C), avec une proportion de 10 % (en masse) de graisse. Il a donné lieu à un auto-échauffement lent et progressif pendant 750 min avant de conduire à un emballement de réaction à partir de 80 °C.

Cet essai met en évidence le caractère auto-réactif du mélange à une température proche de l'ambiante. Il tend donc à rendre plausible l'hypothèse selon laquelle une masse de galets de chlore broyés et contaminés par de la graisse dans le volume de 1 m³ pourrait s'auto-échauffer. Le volume et la nature solide du produit peuvent rendre possibles les conditions selon lesquelles la chaleur dégagée par cette masse contaminée serait supérieure à la chaleur évacuée par conduction thermique. Ainsi, l'auto-échauffement de cette masse aurait pu fournir l'énergie nécessaire pour initier la décomposition thermique des galets de chlore non contaminés à proximité et ensuite conduire aux effets observés lors du premier incident.

5 Références

- [1] Circulaire DGS/SD 7A/DRT/CT 4 no 2003 47 du 30 janvier 2003 relative aux risques d'incendie ou d'explosion lors du stockage et/ oude l'utilisation de produits de traitement des eaux de piscines.
- [2] U. S. Environmental Protection Agency Chemical Emergency Preparedness Program, "Safe Storage and Handling of Swimming Pool Chemicals Safety Alert," Mars 2001.
- [3] R. P. Pohanish, Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (6th Edition), 5th ed., Norwich: William Andrew Publishing, 2012.
- [4] National Oceanic and Atmospheric Administration CAMEO Chemicals version 2.7.1, "Chemical Datasheet Trichloro-STriazinetrione Dry."
- [5] National Fire Protection Association, "NFPA 400: Hazardous Materials Code (2022 Edition)," 2021.
- [6] Base ARIA. Incident N° 357 - 17/06/1988 - ETATS-UNIS - 00 - SPRINFIELD.
<https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/357/>
- [7] Base ARIA. Incident N° 30638 - 25/07/2005 - FRANCE - 37 - AMBOISE.
<https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/30638/>
- [8] Base ARIA. Incident N° 35435 - 06/11/2008 - FRANCE - 38 - CHASSE-SUR-RHONE
<https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/35435/>
- [9] Base ARIA. Incident N° 41210 - 04/11/2011 - FRANCE - 11 - LEZIGNAN-CORBIERES.
<https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/accident/41210/>
- [10] Organisation des Nations Unies. Manuel d'épreuves et de critères, huitième édition révisée, 2023. ST/SG/AC.10/11/Rev.8

Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Lettre de saisine du BEA-RI du 15/05/2023 (1 page).

Mission conjointe BEA-RI - INERIS

Le BEA-RI a décidé le 12/07/2023 d'ouvrir une enquête sur l'évènement survenu le 04/07/2023 au sein de l'entreprise Hydapro, site classé Seveso seuil bas située à Lédenon (30).

Deux enquêteurs du BEA-RI se sont rendus sur site. Selon les premiers éléments de l'enquête, cet accident semble être la conséquence d'une réaction entre deux produits incompatibles dans une cuve de broyats de pastilles de chlore.

Dans la continuité des constats conjoints dressés lors de cette visite, nous souhaiterions mobiliser l'expertise de l'INERIS, dans le cadre de sa coopération avec le BEA-RI, pour identifier les réactions qui peuvent être à l'origine de l'évènement, rechercher les produits éventuellement incompatibles et confirmer par des essais les réactions chimiques qui peuvent expliquer les phénomènes constatés au cours de l'accident.

En pratique, il serait demandé à l'INERIS, après un déplacement sur site :

- De réaliser des essais sur les produits mis en jeu pour étudier le scénario de contaminations avec le monopersulfate ou la graisse servant à l'entretien des machines ;
- De procéder à une recherche bibliographique sur les produits identifiés pour évaluer la sensibilité du produit à l'eau et confirmer lors du deuxième incident le caractère auto-réactif des déchets récupérés à l'issue de l'intervention des sapeurs-pompiers.

Ces essais seront réalisés à partir des échantillons qui auront été récupérés par le BEA-RI auprès de l'industriel.

Nous souhaiterions pouvoir disposer de vos conclusions au travers d'un rapport (au format pdf) selon un calendrier qui sera défini entre vos équipes et les enquêteurs en charge de l'affaire.

Fait à la Défense, le 22/05/2024



Laurent Olivé



*Liberté
Égalité
Fraternité*



Bureau d'enquêtes et d'Analyses
sur les Risques Industriels

MTE / IGEDD / BEA-RI
Tour Séquoïa
92055 La Défense Cedex

+33 1 40 81 21 22
bea-ri.igedd@developpement-durable.gouv.fr

<https://www.igedd.developpement-durable.gouv.fr/bea-ri-r549.html>