

Rapport d'enquête

Sur la réaction exothermique
accidentelle survenue au sein du
site industriel Chanel situé à
Compiègne (60) le 06 janvier
2023

Bordereau documentaire

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

Titre du document : Rapport d'enquête technique sur la réaction exothermique accidentelle survenue au sein du site industriel Chanel situé à Compiègne (60) le 06 janvier 2023

N° : MTE-BEARI-2023-004

Date du rapport : 8 août 2023

Proposition de mots-clés : réaction exothermique, produits incompatibles, détergents, automate.

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 BEARI.

Synthèse

La société Chanel exploite à Compiègne (60) un site d'élaboration de produits cosmétiques et de parfum. Le 6 janvier 2023, alors que des opérations de nettoyage sur une unité de mélange et de malaxage servant à la fabrication de produits cosmétiques sont en cours, l'opérateur introduit dans l'unité les produits de nettoyage. Il constate que malgré l'indication sur l'automate d'un débit d'eau, la cuve ne se remplit pas. Il fait alors appel à la maintenance. Rapidement, un emballement thermique se produit dans la cuve ainsi qu'une élévation brutale de la pression. Le dégagement par la soupape d'un mélange de gaz et d'aérosol qui génère des picotements dans la gorge et les yeux entraîne l'évacuation des personnels présents.

Le BEA-RI retient comme cause première de l'événement l'établissement simultané de plusieurs circuits d'alimentation en eau, dont un conduisant directement à l'éégout, qui a conduit à réunir les conditions permettant une réaction exothermique non maîtrisée. Ces conditions sont le mélange et la chauffe à une température de l'ordre de 60°C de deux produits incompatibles non dilués.

L'enquête permet de tirer deux enseignements de sécurité. Le premier rappelle l'importance pour les documentations techniques et commerciales d'alerter les utilisateurs sur les mélanges à ne pas réaliser ou les conditions qui ne doivent pas être atteintes dans le cadre d'un mélange à risque. Le deuxième insiste sur l'attention à apporter à la gestion des modes de maintenance et de marche d'un équipement à risque lorsque des parties distinctes du même équipement peuvent être exploitées dans un mode différent.

Le BEA-RI émet la recommandation suivante à la société qui produit et commercialise les deux détergents utilisés par l'exploitant : **préciser dans les documentations technique et commerciale des deux produits les conditions dans lesquelles ils peuvent être utilisés avec un autre produit de la gamme, les précautions à prendre et les éventuelles conditions dans lesquelles un emballement de réaction est susceptible d'intervenir.**

Le BEA-RI émet les recommandations suivantes à l'exploitant du site, pour les équipements ayant un fonctionnement assimilable à celui sur lequel l'accident a eu lieu :

- **Sécuriser le fait qu'il y ait bien de l'eau dans la cuve, en quantité suffisante, au moment où les détergents sont introduits ;**
- **Sécuriser le fait qu'une opération de nettoyage ne puisse avoir lieu que lorsque le circuit d'alimentation en eau de la cuve à nettoyer ne soit correctement établi ;**
- **Interdire la possibilité de forcer une vanne qui a une influence sur une opération automatique en cours ;**
- **S'assurer que les vapeurs émanant de l'événement ou de la soupape ne soient pas dirigées vers l'espace de travail.**

Sommaire

I.	Rappel sur l'enquête de sécurité.....	6
II.	Constats immédiats et engagement de l'enquête	6
	II.1 Les circonstances de l'accident.....	6
	II.2 Le bilan de l'accident.....	7
	II.3 Les mesures prises après l'accident.....	7
	II.4 L'engagement et l'organisation de l'enquête	7
III.	Contextualisation.....	7
	III.1 L'entreprise.....	7
	III.2 L'installation.....	8
	III.2.1 L'atelier d'élaboration.....	8
	III.2.2 L'équipement	8
	III.2.3 Cycles et produits de nettoyage	11
IV.	Déroulement de l'évènement.....	12
	IV.1 Déclenchement de l'évènement.....	12
	IV.2 L'intervention des secours publics.....	13
V.	Conclusions sur le scénario de l'évènement.....	14
	V.1 Analyse de l'Ineris	14
	V.2 Scénario.....	14
	V.3 Facteurs contributifs.....	15
	V.3.1 Présence d'un événement et d'une soupape.....	15
	V.3.2 Réaction des opérateurs.....	15
	V.3.3 Mélange incompatible des produits purs.....	15
	V.3.4 Gestion des modes de maintenance sur l'équipement.....	16
	V.3.5 Évacuation de la soupape vers l'intérieur de l'atelier	16
	V.3.6 Absence de sécurité sur le remplissage de la cuve	16
	V.3.7 La vérification après détection de l'absence de remplissage.....	16
VI.	Enseignements de sécurité.....	17
	VI.1 Documentations technique et commerciale des produits.....	17
	VI.2 Gestion des modes de maintenance et de marche.....	17
VII.	Recommandations de sécurité.....	17
	VII.1 À destination du fournisseur des détergents	17
	VII.2 À destination de l'exploitant	17
VIII.	Annexes	18
	Annexe 1 Rapport de l'Ineris	19
	Annexe 2 Documentation KOPHANIOS CIP MAXI LF.....	20
	Annexe 3 Documentation KOPHANIOS OXY.....	21

Rapport d'enquête

Sur la réaction exothermique accidentelle survenue le 6 janvier 2023 au sein de la société Chanel à Compiègne (Oise)

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

La société Chanel exploite à Compiègne (60) un site d'élaboration de produits cosmétiques et de parfum.

Le 6 janvier 2023, alors que des opérations de nettoyage sur une unité de mélange et de malaxage servant à la fabrication de produits cosmétiques sont en cours, l'opérateur introduit dans l'unité les produits de nettoyage.

Cette opération a lieu dans le cadre de l'exécution d'une recette de nettoyage en mode semi-automatique. L'introduction manuelle des deux produits réalisée, l'automate pilotant la réalisation de la recette commande l'ajout d'une forte quantité d'eau pour diluer les deux produits de lavage.

L'opérateur constate alors que malgré l'indication sur l'automate d'un débit d'eau, la cuve ne se remplit pas. Il fait appel à la maintenance. Cette dernière constate que les vannes sont correctement positionnées pour l'arrivée d'eau, que le compteur d'eau continue de s'incrémenter mais que l'eau ne parvient pas dans la cuve. Une fois la valeur de consigne d'eau injectée atteinte, le mélange est mis automatiquement en chauffe, puis une fois la température de consigne atteinte, l'agitation est mise en route.

Concomitamment à la mise en route de l'agitation, un emballement thermique se produit dans la cuve ainsi qu'une élévation brutale de la pression. Au sein du réservoir, la température atteint les 120°C et la pression, malgré la présence d'une soupape tarée à 2,5 bars atteindra ponctuellement 3,7 bars. Le dégagement par la soupape d'un mélange de gaz et d'aérosol qui génère des picotements dans la gorge et les yeux entraîne l'évacuation des personnels présents.

Après s'être équipés de masques FFP3, les techniciens tentent à deux reprises d'introduire de l'eau chaude dans le réacteur, réactivant momentanément les émissions gazeuses. Puis, la décision d'évacuer complètement l'atelier dans l'attente des services d'incendie et de secours est prise.

Après engagement des secours et validation par le fabricant du produit des mesures à mettre en œuvre, la cuve sera noyée et les eaux issues de ce noyage traitées par la station d'épuration du site.

II.2 Le bilan de l'accident

Sur le plan humain, 20 personnes ont été incommodées par les gaz formés lors de la réaction exothermique, dont 3 qui seront conduites à l'hôpital. Aucune séquelle n'est à déplorer sur l'ensemble des impliqués.

Sur un plan matériel, aucun dégât n'a été constaté sur les équipements.

II.3 Les mesures prises après l'accident

La cuve contenant les produits en cause a été rincée à grande eau. Tous les effluents ont été dirigés vers la station d'épuration où le mélange a été dilué dans une cuve tampon jusqu'à obtention d'un pH permettant son rejet vers la centrale d'épuration.

L'installation a été consignée et mise en sécurité dans l'attente notamment d'inspections ultérieures.

L'organisme habilité, qui suit l'équipement, était en cours d'intervention le jour de la visite des enquêteurs sur le site pour s'assurer de son intégrité.

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 l'ouverture d'une enquête après en avoir informé le directeur général de la prévention des risques.

Les enquêteurs techniques du BEA-RI se sont rendus sur place le 19 janvier 2023. Ils ont rencontré les représentants de la société Chanel ainsi que de la DREAL Hauts-de-France.

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

Compte-tenu des constats effectués, ils ont sollicité l'appui de l'Ineris pour procéder au prélèvement de divers échantillons de produits et envisager des essais.

III. Contextualisation

III.1 L'entreprise

Le site de Compiègne de la société Chanel élabore deux types de produits : des parfums et des crèmes de soins. L'incident étant survenu au sein de la zone « crème de soins », la zone « parfum » ne sera pas évoquée dans le reste du rapport.

La fabrication des crèmes de soins nécessite la réception et le stockage des matières premières (bases et principes actifs) puis leur mélange dans des proportions, conditions de température, et d'agitation bien précises. Les mélanges sont constitués en lot (appelés également « batch ») de quantité pouvant varier de quelques centaines de kilogrammes à plusieurs tonnes, qui sont assemblés dans des cuves de fabrication.

Le batch de sortie est recueilli dans des contenants qui servent à alimenter les lignes de conditionnement. Les produits ainsi conditionnés sont stockés en attente d'expédition.

III.2 L'installation

III.2.1 L'atelier d'élaboration

L'ensemble des fabrications font l'objet d'une recette. Avant l'entrée dans l'atelier d'élaboration, les différentes matières premières sont pré-pesées et disposées dans des récipients adaptés à leur nature physique (liquide, solide pulvérulent, etc.) et à la quantité (base ou principe actif). Cette préparation a lieu dans un local dédié avant que les composants ne soient amenés dans l'atelier d'élaboration.

L'atelier d'élaboration est composé de machines, proches dans leur fonctionnement mais de capacités différentes en fonction du volume des batchs à réaliser. Le fonctionnement de ces machines sera explicité plus en détail dans le paragraphe suivant. À l'issue de la phase d'élaboration, le produit est transféré dans des contenants permettant son traitement par l'atelier de conditionnement.

À l'issue de la fabrication, l'ensemble des contenants et des machines d'élaboration font l'objet d'un nettoyage minutieux utilisant un ou des détergents et désinfectants permettant de garantir leur propreté et leur asepsie.

III.2.2 L'équipement

Le matériel qui était utilisé lors de l'incident du 6 janvier est un « trimix » de la société VMI. L'appareil est composé de deux zones :

- Le fondoir, une cuve à pression atmosphérique permettant le maintien en température de la base du produit ;



Photographie n°1 : vue d'ensemble du fondoir

- Le mélangeur, une cuve de mélange permettant d'élaborer jusqu'à 2 tonnes de produit. La cuve du mélangeur peut fonctionner à des pressions relatives de -0.9 bars (dépression) à 2,5 bars (pression). Le couvercle de la cuve de mélange peut s'ouvrir complètement. Il est également pourvu d'un hublot qui peut lui-même être ouvert. En terme réglementaire il s'agit d'un équipement sous pression, un appareil à couvercle amovible et à fermeture rapide (ACAFR).



Photographie n°2 : vue d'ensemble des équipements

La cuve de mélange est munie d'un système de chauffage à eau chaude circulant dans des demi-coquilles qui permet la chauffe et le maintien en température du produit.

La cuve de mélange comporte également des agitateurs et des racleurs ainsi qu'un dispositif d'injection d'air permettant de garantir l'homogénéité du mélange.



Photographie n°3: intérieur de la cuve Trimix

L'introduction des produits dans la cuve peut se faire de différentes manières :

- Par introduction directe en partie supérieure de l'équipement par ouverture du hublot ou du couvercle ;
- Par aspiration (pour les poudres ou les liquides) en statique ;
- Par mise en dépression de la cuve et aspiration (en dynamique) ;
- Par des circuits spécifiques notamment pour l'eau « produit » (eau spécialement purifiée entrant dans la composition du produit) et pour l'eau utilisée pour le nettoyage.



Photographie n°4: platine d'introduction des matières premières et des additifs

L'ensemble des paramètres du mélange sont ajustés :

- Matières premières (y compris leur mode d'introduction) ;
- Et modalités du mélange (chauffage, agitation, émulseur).

Le nettoyage de l'appareil fait également l'objet d'une consigne adaptée au niveau de difficulté de nettoyage de la préparation préalablement réalisée.

Le fondoir et le mélangeur sont pilotés par un automate programmable lui-même relié à une interface homme machine. L'automate contrôle l'essentiel des vannes des différents circuits et récupère les informations à la fois de position des vannes mais aussi des principaux paramètres (température, pression, etc.). Ces paramètres sont enregistrés pour garantir la correcte exécution des recettes.

L'automate permet également de mesurer certaines quantités, notamment dans les phases de nettoyage, la quantité d'eau introduite est déterminée par intégration d'un débitmètre massique. Ce débitmètre est situé en entrée de l'équipement et c'est le jeu de vannes qui détermine le circuit qu'empruntera au sein de l'équipement l'eau, qui peut en fonction du circuit mis en place alimenter la cuve de mélange, le fondoir, voire rejoindre directement l'évacuation.

L'automate gère aussi le mode maintenance. Dans ce mode, le technicien de maintenance a la possibilité de commander au travers de l'automate n'importe quel actionneur. Par contre, contrairement à ce qu'il se passe en mode production, l'automate n'enregistre pas tous les paramètres mentionnés précédemment.

Une autre particularité de la programmation de l'automate, est sa séparation en deux zones de fonctionnement (fendoir et mélangeur dit « zone trimix »). Il est ainsi possible d'effectuer la maintenance sur le fondoir et de conserver la zone mélange en production. Dans ce cas, la priorité sur les actionneurs communs aux deux zones est donnée aux commandes issues de la maintenance.

III.2.3 Cycles et produits de nettoyage

En fonction des productions, le cycle de nettoyage est adapté. Dans le cas de l'incident, le cycle retenu correspondait à un cycle « cas difficile ». Il prévoyait deux prélavages à l'eau puis un lavage par trempage utilisant des produits nettoyants et enfin un rinçage à l'eau.

Les prélavages consistent en une introduction d'eau chaude et à de l'agitation.

Le lavage prévoit séquentiellement :

- L'introduction par aspiration des deux produits nettoyants (dosage par l'opérateur) ;
- L'ajout de l'eau chaude (dosage par l'automate programmable) ;
- Le chauffage à la température de consigne ;
- La mise en route de l'agitation et de l'émulseur sur une durée programmée ;
- La vidange de la cuve.

À l'issue du lavage, des opérations complémentaires de rinçage et de préparation de la cuve sont mises en œuvre. Les produits utilisés pour le nettoyage sont des produits d'usage courant dans le secteur d'activité de la société. Lors de l'événement il a été utilisé, conformément à la recette :

- Un produit détergent constitué d'un polymère à base d'alcool gras éthoxylé et d'hydroxyde de potassium (potasse caustique) ;

- Un produit d'activation (peroxyde d'hydrogène);

Ces deux produits sont élaborés et distribués par un même fournisseur. L'étiquette actuelle du KOPHANIOS OXY reprend la mention suivante :

« Éviter tout contact du produit concentré avec des substances organiques (graisse, huile, caoutchouc, papier, paille, bois, liège, sols communs) et d'autres agents de nettoyage et de désinfection concentrés, en particulier les alcalins. »

Mais il est prévu qu'ils puissent être utilisés en mélange, la documentation relative à ces deux produits figure en annexes 2 et 3 de ce rapport et précise la possibilité d'utiliser conjointement les deux produits. Le produit d'activation sert de « booster » au produit détergent. Les produits sont prévus pour une utilisation diluée de l'ordre de quelques pourcents. La réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène à une température d'environ 60°C est recherchée dans le processus de nettoyage. Communément, les températures de nettoyage préconisées par le fabricant avec un tel mélange vont de 60 à 80°C.

Dans le process qui était en cours au moment de l'accident, les deux produits sont introduits purs, l'un après l'autre, puis le mélange est dilué avant chauffage et agitation.



Photographie n°5 : produits utilisés pour le nettoyage

IV. Déroulement de l'évènement

IV.1 Déclenchement de l'évènement

Le 5 janvier, dans le cadre d'une montée en échelle d'une production, une fabrication est lancée pour la première fois sur l'équipement « TRIMIX 7 », cette fabrication ayant déjà été effectuée à une échelle moindre sur un équipement plus petit. Vers 16h, à l'issue de la fabrication, l'opérateur lance le nettoyage de l'équipement en mode « cas difficile ».

Constatant l'obturation de l'une des vannes d'introduction de poudre, l'opérateur interrompt la séquence de nettoyage environ 30 minutes après son démarrage. L'équipement est passé en mode maintenance et les opérateurs de maintenance démontent la vanne incriminée pour procéder à son nettoyage.

Le lendemain, le 6 janvier, après vérification et remontage de la vanne, le cycle de nettoyage est repris.

À **13h18**, l'opérateur valide la poursuite de la séquence démarrant ainsi le lavage par trempage. Il procède à l'injection du produit nettoyant puis du produit d'activation. Il valide la fin d'introduction des produits à **13h26**. Il constate que le compteur d'eau sur l'interface homme machine (IHM) tourne et quitte l'équipement le temps de procéder à des rangements.

À son retour, lors de sa surveillance de routine, constatant l'absence de remplissage de la cuve, il fait appel au technicien de maintenance qui suspend la séquence de lavage à **13h41**.

Le technicien vérifie la position des vannes en amont de l'équipement : elles sont correctement ouvertes. Il valide la reprise de la séquence de lavage à **13h44**. Le compteur d'arrivée d'eau continue à tourner mais l'examen visuel du niveau dans la cuve indique l'absence d'eau dans cette dernière.

À **13h44**, le compteur d'introduction d'eau indique que la quantité requise a été atteinte et l'automate valide la poursuite du process par la mise en chauffe et l'agitation du contenu de la cuve.

Une réaction fortement exothermique et dégageant des gaz a lieu très rapidement dans la cuve entraînant une rapide montée de la pression et de la température. La pression atteinte dans la cuve sera limitée par la présence d'un évent et d'une soupape (3,7 bars au maximum), la température atteindra pour sa part 120°C.

L'atelier est évacué et seuls les personnels (au nombre de 3) équipés de masque FFP3 restent présents. Après vérification de l'absence de pression résiduelle dans la cuve et une nouvelle tentative d'y introduire de l'eau par les vannes, les personnels présents ouvrent le hublot et introduisent de l'eau chaude au pistolet à deux reprises. La réaction se réactive dans les deux cas. La décision est prise de procéder à l'évacuation de l'ensemble des personnels présents dans l'atelier. Les équipiers de seconde intervention seront appelés et la cellule de gestion de crise se regroupera à **14h**. Les secours extérieurs seront appelés dans les minutes qui suivent.

IV.2 L'intervention des secours publics

En arrivant sur le site, les sapeurs-pompiers ont pris en charge les opérateurs impactés. L'équipement a été isolé.

Après contact avec le fournisseur des produits de nettoyage, il a été procédé à la dilution du mélange ayant réagi, puis au traitement des effluents générés par la station de l'entreprise.

V. Conclusions sur le scénario de l'événement

V.1 Analyse de l'Ineris

Le BEA-RI a sollicité l'appui de l'Ineris sur plusieurs points spécifiques de l'enquête. Il lui a notamment été demandé de reproduire, sur la base d'échantillons prélevés au sein de l'entreprise et des données issues du mode opératoire de nettoyage fournies par l'exploitant, la réaction constatée le 6 janvier. La contribution de l'Ineris figure en **annexe 1** du présent rapport.

Plusieurs essais ont été réalisés, notamment :

- Le mélange et la montée en température du détergent et de l'oxydant sans eau ;
- Le mélange et la montée en température du détergent et de l'oxydant avec de l'eau ;
- La montée en température et l'agitation de l'oxydant seul.

Les résultats obtenus mettent en exergue que la réaction exothermique observée est liée à l'absence d'eau dans la cuve et que la cinétique de décomposition est bien plus intense sur le système détergent et oxydant. Le mélange avec le détergent rend également le mécanisme réactionnel de la décomposition du peroxyde d'hydrogène plus complexe avec une réaction potentiellement en deux temps et des vitesses de montée en température beaucoup plus élevées.

Les essais réalisés confirment l'incompatibilité des deux produits dont le mélange catalyse la décomposition du peroxyde d'hydrogène.

Le gaz obtenu à l'issue de la réaction est principalement de l'oxygène.

Dans le rapport de l'Ineris, les termes basse température et haute température ont été utilisés, ils sont à mettre en relation avec les températures observées lors des différents essais réalisés et figurant sur les thermogrammes présents dans le rapport.

V.2 Scénario

La veille de l'évènement, un nouveau procédé de fabrication est testé sur l'équipement sur lequel se produira l'accident. Il s'agissait de valider sur cette machine de production un procédé de fabrication déjà mis en œuvre sur des machines de taille plus petite.

La phase de production s'effectue sans problème. Mais lors de la phase de nettoyage, après deux cycles de pré-lavage, l'opérateur constate l'obturation d'une vanne par un produit de type gélifiant. Il fait appel à la maintenance qui intervient rapidement, démonte et nettoie la vanne. Le lendemain matin elle est remontée et testée, et l'équipement est partiellement rendu à la production : le fondoir restant en mode maintenance.

Le 6 janvier, l'opérateur lance à **12h56** le cycle de lavage de l'équipement. Conformément à la recette, deux pré-lavages de la cuve sont effectués en mode automatique. Dans ce mode de fonctionnement, l'opérateur effectue une surveillance de routine, en regardant notamment que le compteur d'eau de lavage sur l'interface Homme-machine défile bien. À l'issue de ces deux cycles et de la vidange complète de la cuve, l'opérateur vérifie visuellement que le pré-lavage effectué est correct. L'état de la cuve étant jugé satisfaisant, il referme la cuve et procède au chargement par aspiration des deux produits de lavage. À ce moment-là, il est fortement probable que les vannes du fondoir, resté en mode maintenance, soient dans une position qui dirige l'eau directement à l'égout (mode vidange). Le compteur d'eau étant positionné en amont des jeux de vannes permettant la direction de l'eau, il voit effectivement passer un flux qui n'arrive pas dans la cuve. Cette constatation est corroborée par le fait que les enregistrements ne voient pas la température de fond de cuve évoluer pendant la période théorique d'introduction de l'eau chaude. En parallèle, l'inspection de l'état de la cuve n'a pas permis à l'opérateur de se rendre

compte que l'eau n'était pas arrivée jusqu'à elle, car elle avait déjà fait l'objet la veille de deux prélavages et était donc déjà visuellement propre.

À **13h26** l'introduction des détergents étant terminée, l'opérateur valide la poursuite de l'opération. L'automate commence le remplissage, mais l'eau n'arrive toujours pas jusqu'à la cuve.

L'opérateur vérifie le défilement du compteur au lancement de la séquence puis vaque à d'autres occupations. Mais lors d'une surveillance de routine il constate visuellement que la cuve ne se remplit pas, bien que le compteur continue à défiler. Il fait appel à la maintenance, qui interrompt la séquence à **13h41** et procède à la vérification du circuit à l'extérieur de l'équipement. Le contrôle étant satisfaisant l'opérateur de maintenance valide la reprise de la séquence à **13h44** et contrôle le défilement du compteur.

Très rapidement le compteur atteint la valeur de consigne (introduction de 2300 litres d'eau) et l'automate lance la séquence de chauffage et d'agitation des deux détergents non dilués. **À 60°C, l'emballement de la première des deux réactions mise en évidence par l'Ineris avec des produits non dilués a lieu.**

En stoppant l'agitation, et en introduisant de l'eau au pistolet via le trou d'homme, puis en ouvrant la cuve, les opérateurs ont stoppé la réaction et évité que la deuxième réaction mise en évidence par les essais réalisés ne se produise.

La cause première de l'accident est donc l'établissement simultané de plusieurs circuits d'alimentation en eau, dont un conduisant directement à l'égout, qui a conduit à réunir les conditions permettant une réaction exothermique non maîtrisée. Ces conditions sont le mélange et la chauffe à une température de l'ordre de 60°C de deux produits incompatibles non dilués.

V.3 Facteurs contributifs

V.3.1 Présence d'un événement et d'une soupape

La présence d'un événement et d'une soupape sur l'équipement ont contribué à limiter fortement les conséquences de l'évènement. En effet, les volumes de gaz générés par la réaction étant importants, ils auraient pu entraîner l'éclatement de la cuve. En parallèle, l'évacuation des gaz a permis de limiter la montée en température des produits dans la cuve et ainsi d'éviter le déclenchement de la seconde réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène mise en évidence par l'Ineris.

V.3.2 Réaction des opérateurs

La réaction rapide des opérateurs par ouverture de la cuve et apport d'eau a également permis de limiter la montée en pression et en température de la cuve, contribuant à éviter l'atteinte de la température de déclenchement de la seconde réaction observée lors des essais réalisés par l'Ineris et décrite dans le rapport qui figure en annexe 1.

V.3.3 Mélange incompatible des produits purs

Si les fiches de données de sécurité mentionnent l'incompatibilité liée à la présence dans l'eau d'une base forte, la documentation technique et commerciale confirme la possibilité d'utiliser simultanément les deux produits, sans alerter sur les dangers inhérents à leur mélange sans dilution.

Mais l'incompatibilité entre les deux produits purs et plus particulièrement les valeurs de température de déclenchement d'une réaction fortement exothermique n'apparaissent pas dans les documentations technique et commerciale des deux produits, alors que cette réaction est celle attendue par le fournisseur dans le cadre d'une utilisation des deux produits à la dilution recommandée.

L'Ineris, dans son expertise, a mis en évidence deux réactions fortement exothermiques successives avec les produits purs. La première réaction ayant une température de déclenchement relativement basse, car la température de 60°C est vraisemblablement atteinte dans de nombreux process de nettoyage.

La procédure de nettoyage de l'équipement appliquée ne tenait pas compte de ces éléments.

V.3.4 Gestion des modes de maintenance sur l'équipement

La gestion différenciée des modes de maintenance des deux parties de l'équipement a conduit à pouvoir avoir une partie de l'équipement dans un mode de commande manuel (forçage des actionneurs alors possible) alors que l'autre partie de l'équipement, le mélangeur, était en cycle de fonctionnement automatique.

La présence très en amont d'un seul compteur d'arrivée d'eau et de plusieurs vannes en commande manuelle a conduit à ce que soit redirigée une grande partie de l'eau qui aurait dû être injectée dans la cuve vers le circuit d'évacuation des eaux.

V.3.5 Évacuation de la soupape vers l'intérieur de l'atelier

Les essais menés par l'Ineris ont permis de vérifier que l'essentiel du gaz produit par la réaction est de l'oxygène. Néanmoins, le fait que le rejet de la soupape s'effectue directement dans l'atelier a contribué à l'exposition directe des opérateurs aux gaz issus de la réaction.

Une partie des gaz générés a toutefois été dégagée vers l'extérieur du bâtiment via les centrales de traitement d'air et les systèmes de désenfumage.

V.3.6 Absence de sécurité sur le remplissage de la cuve

L'absence de validation de l'opérateur de la poursuite du cycle après l'injection d'eau et d'un capteur mesurant directement le niveau de liquide dans la cuve ont permis la poursuite du cycle dès que la valeur supposée de quantité d'eau nécessaire au remplissage a été atteinte par le débitmètre.

La chauffe des deux produits non dilués a alors commencé, portant le mélange à une température de 60°C et initiant la réaction exothermique.

V.3.7 La vérification après détection de l'absence de remplissage

Lorsque l'opérateur constate l'absence d'eau il prévient le service de maintenance qui examine la situation des vannes amonts. Compte tenu de l'installation et du positionnement très amont du compteur d'arrivée d'eau, la seule vérification des vannes amont s'est avérée insuffisante pour comprendre le cheminement de l'eau et identifier son évacuation directe au réseau.

VI. Enseignements de sécurité

VI.1 Documentations technique et commerciale des produits

Les documentations technique et commerciale d'un produit tel que ceux utilisés ici devraient alerter ses utilisateurs sur les mélanges à ne pas réaliser ou les conditions qui ne doivent pas être atteintes dans le cadre d'un mélange à risque.

VI.2 Gestion des modes de maintenance et de marche

La gestion des modes de maintenance et de marche d'un équipement à risque doit faire l'objet d'un soin particulier lorsque des parties distinctes du même équipement peuvent être exploitées dans un mode différent. Ce point est particulièrement crucial lorsque le mode de maintenance permet de commander des actionneurs communs aux différentes parties. Sans en faire une règle absolue, il conviendrait d'interdire des modes de gestion différents sur des parties d'équipement en interaction.

Si les conditions d'exploitation ou de maintenance rendent cette possibilité nécessaire, il conviendra que la programmation de l'automate soit réalisée en incluant des contrôles de positionnement systématiques en mode automatique pour les actionneurs susceptibles d'être communs aux deux parties de l'équipement.

VII. Recommandations de sécurité

VII.1 À destination du fournisseur des détergents

Le BEA-RI émet la recommandation suivante à la société qui produit et commercialise les deux détergents utilisés par l'exploitant : préciser dans les documentations technique et commerciale des deux produits les conditions dans lesquelles ils peuvent être utilisés avec un autre produit de la gamme, les précautions à prendre et les éventuelles conditions dans lesquelles un emballement de réaction est susceptible d'intervenir.

VII.2 À destination de l'exploitant

Le BEA-RI émet les recommandations suivantes à l'exploitant du site, pour les équipements ayant un fonctionnement assimilable à celui sur lequel l'accident a eu lieu :

- Sécuriser le fait qu'il y ait bien de l'eau dans la cuve, en quantité suffisante, au moment où les détergents sont introduits ;
- Sécuriser le fait qu'une opération de nettoyage ne puisse avoir lieu que lorsque le circuit d'alimentation en eau de la cuve à nettoyer ne soit correctement établi ;
- Interdire la possibilité de forcer une vanne qui a une influence sur une opération automatique en cours ;
- S'assurer que les vapeurs émanant de l'évent ou de la soupape ne soient pas dirigées vers l'espace de travail.

VIII. Annexes

Annexe 1	Rapport de l'Ineris	19
Annexe 2	Documentation KOPHANIOS CIP MAXI LF.....	20
Annexe 3	Documentation KOPHANIOS OXY.....	21

Annexe 1 Rapport de l'Ineris



(ID Modèle = 454988)

Ineris - 219822 - 2769890 - v3.0

20/06/2023

Appui à l'expertise de l'incident survenu sur le site de Chanel à Compiègne le 6 janvier 2023

BEA-RI

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 équivalents 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 GENERALE

Rédaction : PETIT Lucas

Vérification : VILLEMUR CLAIRE; DELBAERE THIERRY; CHAUMETTE SYLVAIN

Approbation : Document approuvé le 20/06/2023 par BOUET REMY

Table des matières

1	Introduction.....	5
1.1	Déontologie.....	5
1.2	Contexte.....	5
1.3	Réunions d'échange et échantillons.....	5
1.3.1	Réunions d'échange.....	5
1.3.2	Echantillons fournis à l'Ineris.....	5
2	Description de l'évènement et de l'installation concernée.....	6
2.1	Procédé de nettoyage de la cuve.....	6
2.2	Description de l'évènement.....	7
2.3	Premières hypothèses.....	8
3	Etude de l'Ineris.....	9
3.1	Demande du BEA-RI.....	9
3.2	Echantillons fournis à l'Ineris.....	9
3.3	Etude expérimentale.....	10
3.3.1	Démarche.....	10
3.3.2	Simulation des scénarii en calorimètre VSP2.....	10
3.3.3	Méthode d'essai.....	10
3.3.4	Scénario 1.....	11
3.3.5	Scénario 2.....	15
3.3.6	Scénario 3.....	17
3.3.7	Scénario 4.....	20
3.3.8	Comparaison des scénarios accidentels.....	22
3.3.9	Analyses complémentaires en calorimètre DSC.....	24
3.3.10	Analyses de gaz issus de la réaction.....	28
4	Conclusion.....	30
5	Références.....	31

Table des illustrations

Figure 1 – Enregistrement de la température du mélange et de la pression dans la cuve pendant l'événement (pression en mbar sur l'ordonnée gauche et température en °C sur l'ordonnée droite)	7
Figure 2 - Photos des échantillons reçus à l'Ineris	10
Figure 3 – Photographie et schéma du calorimètre VSP2	11
Figure 4 – Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 1	12
Figure 5 – Zoom sur l'emballement 1	13
Figure 6 – Zoom sur l'emballement 2	13
Figure 7 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 2	16
Figure 8 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 3	18
Figure 9 – Zoom sur l'emballement	19
Figure 10 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 4	21
Figure 11 – Comparaison des vitesses de montée en température selon les scénarii accidentels	22
Figure 12 - Comparaison des vitesses de montée en quantité de gaz selon les scénarii accidentels	23
Figure 13. Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC	24
Figure 14 – Thermogramme de l'essai DSC sur le détergent	25
Figure 15 – Thermogramme de l'essai DSC sur l'oxydant	25
Figure 16 – Thermogramme de l'essai DSC sur le mélange détergent + oxydant	26
Figure 17 - Thermogramme de l'essai DSC sur le mélange détergent + oxydant + carbopol gélifié	26
Figure 18 - Vues intérieure et extérieure de l'ARSST	28
Figure 19 - Courbe de résultats de l'essai en ARSST sur le scénario 1	29

Liste des tableaux

Tableau 1 – Caractéristiques des produits utilisés dans la cuve	6
Tableau 2 – Composition du mélange de nettoyage	6
Tableau 3 - Références et caractéristiques des échantillons fournis	9
Tableau 4 – Quantités des produits pour l'étude du scénario 1 en VSP2	12
Tableau 5 – Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 1	14
Tableau 6 – Quantités des produits pour l'essai VSP2 sur le scénario 2	15
Tableau 7 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 2	16
Tableau 8 – Quantités des produits pour l'essai VSP2 sur le scénario 2	17
Tableau 9 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 2	20
Tableau 10 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 4	21
Tableau 11 – Pics de vitesses enregistrés sur les trois essais	23
Tableau 12 – Résultats des analyses DSC	25
Tableau 13 – Résultats des analyses de gaz dilués à l'azote	29

1 Introduction

1.1 Déontologie

L'Ineris n'a jamais réalisé d'études pour le site Chanel à Compiègne en lien avec le procédé décrit dans cette étude.

1.2 Contexte

Le 6 janvier 2023, une réaction chimique incontrôlée a eu lieu dans une cuve de la société Chanel, située à Compiègne, dont l'activité consiste en la fabrication de parfums et produits cosmétiques.

La réaction a donné lieu à une montée rapide en température et en pression dans la cuve dont une soupape de sécurité, tarée à 2,5 bar, a permis la mitigation du phénomène de montée en pression par libération des gaz issus de la réaction. L'ouverture de la soupape a donné lieu à un dégagement gazeux dans l'atelier, incommodant des employés présents à proximité. L'incident s'est déroulé en début d'opération de trempage dont l'objectif est le nettoyage de la cuve, à la suite de la production d'une formule, en utilisant un mélange d'un produit détergent et d'un produit oxydant puissant dilué dans de l'eau et chauffé à 60 °C. Le jour de l'incident, une dérive technique s'est produite sur l'injection de l'eau de dilution dans le mélange. De plus, une seconde dérive s'est déroulée la veille de l'évènement au niveau d'une vanne dite « poudre » qui s'est bouchée. Cette dérive a impliqué la présence potentielle d'un résidu, issu de la production, en fond de cuve sous la pale d'agitation : du Carbopol qui est une matière très acide et qui gélifie au contact de l'eau.

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 rapidement orientée vers l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre les deux produits de nettoyage. Le BEA-RI a missionné l'Ineris afin de confirmer par des analyses le caractère incompatible des produits mis en jeu.

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 entre l'Ineris et Chanel 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 Chanel. Les informations concernant ces échantillons sont détaillées en partie 2.1 du rapport.

2 Description de l'évènement et de l'installation concernée

2.1 Procédé de nettoyage de la cuve

La cuve impliquée dans l'incident de Chanel est utilisée pour une production utilisant une préparation de Carbopol, un acide sous forme de poudre qui gélifie au contact de l'eau.

A la suite d'une production, une opération de nettoyage est menée dans la cuve. Du fait de la nature de la formule (gel), le nettoyage ne peut être réalisé à l'eau seule et doit être fait à l'aide de deux produits de nettoyage, un détergent ainsi qu'un oxydant.

Le tableau 1 présente les caractéristiques de ces produits de nettoyage ainsi que du produit Carbopol issues des Fiches de Données de Sécurité (FDS) fournies par Chanel.

Tableau 1 – Caractéristiques des produits utilisés dans la cuve

Nom commercial	Composition (% massique)	Mentions de dangers
100371– KOPHANIOS CIP MAXI LF Détergent	Polymères à base d'alcool gras éthoxylé (CAS 166736-08-9) 10-25 % Hydroxyde de potassium (CAS 1310-58-3) 2,5 – 10 % 2-hexyldecan-1-ol (CAS 52609-19-5) 2,5-10 % Sel tétrasodium (CAS 3794-83-0) 0-2,5 %	H290 - Peut être corrosif pour les métaux H302 - Nocif en cas d'ingestion H314 - Provoque des brûlures de la peau et de graves lésions des yeux
101138 – KOPHANIOS OXY Oxydant	Peroxyde d'hydrogène (CAS 7722-84-1) 35-50 %	H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une irritation cutanée H318 - Provoque de graves lésions des yeux H335 - Peut irriter les voies respiratoires
Carbopol	Sodium carboxyméthyl cellulose (CAS 9004-32-4)	Non dangereux

La cuve a un volume utile de 2 500 L. Les quantités de produits utilisées dans la recette de nettoyage sont présentées en tableau 2.

Tableau 2 – Composition du mélange de nettoyage

Produit	Masse (kg)	Fraction massique (%)
Eau	2 300	95,4
Détergent	75	3,1
Oxydant	35	1,5
Total	2 410	100

Le protocole suivi par Chanel pour le nettoyage de la cuve est le suivant :

- Remplissage de la cuve en détergent et en oxydant ;
- Remplissage de la cuve en eau et chauffe simultanée jusqu'à 60 °C ;
- Mise en route de l'émulseur et de l'agitateur jusqu'à obtention d'une certaine viscosité du mélange.

2.2 Description de l'évènement

Le 6 janvier, une recette de nettoyage a été démarrée par Chanel. Toutefois, un problème technique s'est produit empêchant le remplissage en eau de la cuve lors de la deuxième étape. La chauffe du mélange détergent/oxydant a toutefois été engagée jusqu'à la température de consigne de 60 °C.

D'après l'enregistrement donné par l'instrumentation (voir figure 1), à cette température, le mélange non dilué est rapidement monté en température et a donné lieu à un emballement de réaction jusqu'à une température d'environ 120 °C. La pression mesurée dans la cuve a suivi la même cinétique que la température et est montée jusqu'à une pression de 3 bar relatif. Le graphique présenté en figure 1 présente l'enregistrement de la température et de la pression dans la cuve au cours de l'évènement.

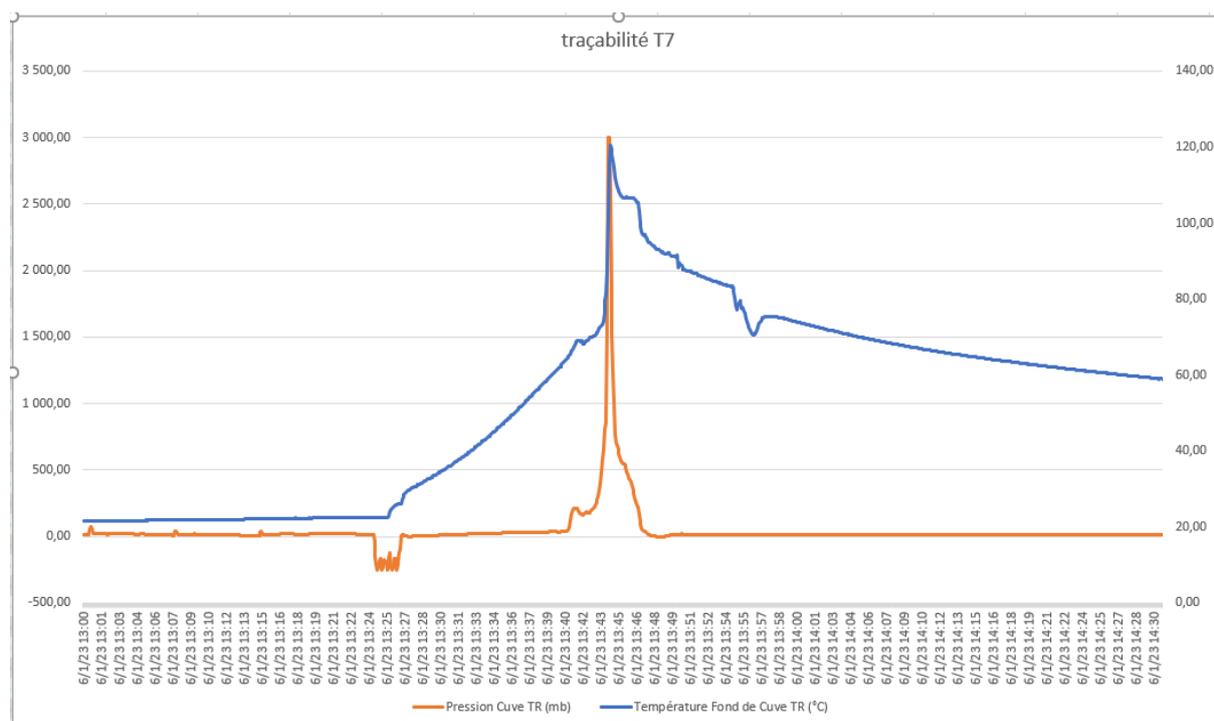


Figure 1 – Enregistrement de la température du mélange et de la pression dans la cuve pendant l'évènement (pression en mbar sur l'ordonnée gauche et température en °C sur l'ordonnée droite)

Après avoir atteint la valeur maximale, la pression est immédiatement redescendue du fait de l'ouverture de la soupape de sécurité dont la pression d'ouverture est de 2,5 bar relatif. Au moment où l'emballement s'est produit et où la soupape a déchargé les gaz sous pression, des employés étaient présents dans l'atelier et ont présenté des symptômes de picotements, gênes respiratoires et/ou céphalées. La sortie de la soupape s'évacuant directement à proximité de la cuve, en intérieur, les employés ont pu être en contact direct avec les gaz et/ou vapeurs potentiellement irritants et/ou toxiques qui ont été déchargés.

La dépressurisation de la cuve a été suivie d'une baisse de la température plutôt rapide, pouvant correspondre à un phénomène de condensation de vapeurs formées lors de l'emballement, impliquant un refroidissement. Cette hypothèse est d'autant plus crédible que la température du mélange, constitué en partie d'eau, a dépassé les 100 °C pendant l'emballement.

2.3 Premières hypothèses

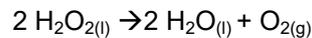
Le dysfonctionnement de l'injection d'eau dans la cuve au moment de la mise en chauffe du mélange détergent/oxydant semble être à l'origine de l'évènement. Une éventuelle incompatibilité entre les deux produits concentrés a donc été suspectée en premier lieu.

Mais, comme expliqué en introduction, un deuxième dysfonctionnement s'est produit sur cette cuve la veille de l'opération de nettoyage. Une vanne « poudre » s'est bouchée ce qui a pu avoir comme effet la présence d'un reliquat de produit sous la pale de l'agitateur, en fond de cuve. Le produit en question est du Carbopol gélifié avec de l'eau en quantité inconnue. Ainsi, l'incompatibilité entre ce produit et les deux autres a également été suspectée.

Concernant la première hypothèse, l'analyse de la composition du détergent et de l'oxydant permettent d'apporter des arguments en faveur d'une incompatibilité.

En effet, l'oxydant est composé de 35 à 50% (d'après les FDS fournies) de peroxyde d'hydrogène. Cette substance, de formule H_2O_2 est un produit comburant qui peut se présenter sous différents grades.

Le peroxyde d'hydrogène a la particularité de se décomposer de manière naturelle en donnant de l'eau et du dioxygène selon une réaction de dismutation schématisée par l'équation chimique suivante [1] :



C'est une réaction exothermique, c'est-à-dire qui libère de l'énergie, dont l'enthalpie est égale à 2 882 kJ/kg_(H₂O₂). La dismutation du peroxyde d'hydrogène se fait de manière naturelle et lente dans des conditions de stabilisation dites normales. Les solutions commerciales sont préparées avec des agents stabilisants permettant de complexer ou d'absorber les impuretés en solution. Ces agents stabilisants sont par exemple des phosphates, stanates ou silicates de sodium.

La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être significativement catalysée par :

- La contamination par des substances solubles incompatibles même à très faible teneur (quelques ppm). Les sels métalliques sont en particulier des catalyseurs de cette décomposition (cuivre, chrome, fer, vanadium...) mais aussi les substances organiques ;
- L'augmentation de la température ;
- Une variation (à la hausse) du pH ;
- Une augmentation de la pression.

Le détergent est constitué, entre autres, d'hydroxyde de potassium (KOH) qui est une substance incompatible avec le peroxyde d'hydrogène donc susceptible de catalyser sa réaction. Enfin, le chauffage du mélange à 60 °C lors de l'opération de nettoyage a vraisemblablement également contribué aux effets observés en déclenchant et en accélérant la dismutation du peroxyde d'hydrogène.

Concernant la montée en pression, elle peut directement être reliée à la formation de dioxygène engendrée par la décomposition du peroxyde d'hydrogène. A savoir qu'une solution concentrée à 35-50 % est susceptible de générer (pour une conversion totale) entre 110 et 130 L de dioxygène pour 1 L de solution (à température ambiante et pression atmosphérique). Pour 35 kg de solution de peroxyde d'hydrogène mise en œuvre lors de l'évènement, cela correspond à un volume potentiel de dioxygène de 4,4 à 6,3 m³.

De plus, compte tenu de la montée en température brutale jusqu'à environ 120 °C enregistrée lors de l'évènement, de la vapeur a vraisemblablement été générée en plus de gaz incondensables. D'après leur composition, les deux produits ont une température d'ébullition autour de 100 °C ce qui, à plus haute température, participe à l'augmentation de la pression dans la cuve.

3 Etude de l'Ineris

3.1 Demande du BEA-RI

Au regard des premières constatations, l'enquête s'est orientée vers l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre le produit détergent et le produit oxydant sans dilution de l'eau. La question d'une potentielle contamination au résidu de Carbopol gélifié devait également être investiguée. Enfin, la nature des gaz générés lors de l'incident, qui ont incommodé des victimes, a également été posée. Le BEA-RI a ainsi missionné l'Ineris afin de répondre aux questions suivantes :

- Peut-on recréer la réaction observée lors de l'incident avec :
 - o un mélange des deux produits de nettoyage impliqués,
 - o un mélange des deux produits impliqués avec le gélifiant à la valeur de dilution (Carbopol /eau) telle que mise en oeuvre dans la recette,
 - o le produit oxydant (peroxyde d'hydrogène) seul ?
- Quelle est la nature des gaz émis lors de la réaction ?

Le déroulement de l'étude réalisée à l'Ineris et les résultats obtenus sont présentés dans cette partie du rapport.

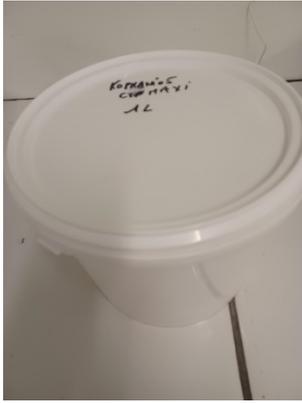
3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

Les échantillons utilisés pour l'étude expérimentale ont été récupérés par l'Ineris le 31/01/2023 sur le site de Chanel Compiègne.

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

Tableau 3 - Références et caractéristiques des échantillons fournis

Echantillon	Fournisseur	Date de réception	Référence Ineris	Aspect
100371– KOPHANIOS CIP MAXI LF Détergent	Anios	31/01/2023	23AF908	Liquide
101138 – KOPHANIOS OXY Oxydant	Anios	31/01/2023	23AF909	Liquide
Carbopol	-	31/01/2023	23AF910	Poudre



a. Echantillon de détergent



b. Echantillon d'oxydant reconditionné en flacon spécifique pour peroxyde d'hydrogène



c. Echantillon de carbopol

Figure 2 - Photos des échantillons reçus à l'Ineris

3.3 Etude expérimentale

3.3.1 Démarche

Afin de répondre à la demande du BEA-RI, l'Ineris a réalisé différents essais pour reproduire l'événement observé lors de l'incident chez Chanel, l'évaluer et mieux le comprendre.

Des premiers essais ont, dans un premier temps, été réalisés dans un calorimètre pseudo-adiabatique VSP2. L'objectif de ces essais était de simuler le procédé de nettoyage de Chanel selon différents scénarii, en conditions normales et dégradées, sur les mélanges suivants :

- scénario 1 : mélange détergent + oxydant (conditions anormales de procédé)
- scénario 2 : mélange détergent + oxydant + eau (conditions normales de procédé) ;
- scénario 3 : mélange détergent + oxydant + Carbopol gélifié (conditions anormales de procédé) ;
- scénario 4 : oxydant seul.

Les conditions opératoires décrites en chapitre 2.1 ont été reproduites pour les essais.

Des analyses en calorimètre différentiel DSC ont également été réalisées sur les produits de nettoyage seuls et mélangés dans certaines conditions, afin d'étudier leur stabilité thermique.

Enfin, un essai en calorimètre ARSST a été fait avec pour objectif de reproduire la réaction observée lors de l'incident et d'analyser les gaz émis.

3.3.2 Simulation des scénarii en calorimètre VSP2

3.3.3 Méthode d'essai

La simulation du procédé de nettoyage selon plusieurs scénarios (accidentels et normal) a été réalisée en calorimètre VSP2 (Vent Sizing Package).

Le Vent Sizing Package II (VSP2) est un calorimètre pseudo-adiabatique. Il est destiné à l'étude d'emballements de réactions dans le but d'obtenir les données nécessaires au dimensionnement d'événements de sécurité, c'est-à-dire les vitesses d'élévation de température et/ou de pression en fonction du temps et/ou de la température.

Les conditions de mise en œuvre d'un procédé ou les dérives de celui-ci sont reproduites dans une cellule métallique cylindrique d'environ 110 ml sous agitation, elle-même placée dans une enceinte de confinement de 4 litres en acier inoxydable qui présente une pression de service de 130 bar (Cf. figure 3).

Le chauffage de l'échantillon est assuré par une résistance chauffante directement en contact avec la cellule. Le VSP permet la réalisation d'emballements en conditions adiabatiques grâce à une autre résistance chauffante, qui englobe la cellule de mesure et constitue le four de garde. 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, cette condition est difficilement réalisable expérimentalement, c'est pourquoi, on parle plutôt de mesures pseudo-adiabatiques. En VSP, l'adiabaticité est approchée grâce au système de régulation de température qui maintient la température du four de garde égale à la température de l'échantillon.

Il est possible de réaliser dans cet appareil des essais en cellule ouverte ou en cellule fermée. Dans le cas où l'échantillon est introduit dans une cellule fermée, la pression dans l'enceinte de confinement est régulée tout au long de l'expérience afin d'éviter l'éclatement ou l'écrasement de celle-ci.

La température de l'échantillon et la pression dans la cellule de mesure (lors d'essais en cellule fermée) ou dans l'enceinte de confinement (lors d'essais en cellule ouverte) sont mesurées et enregistrées au cours de l'essai.

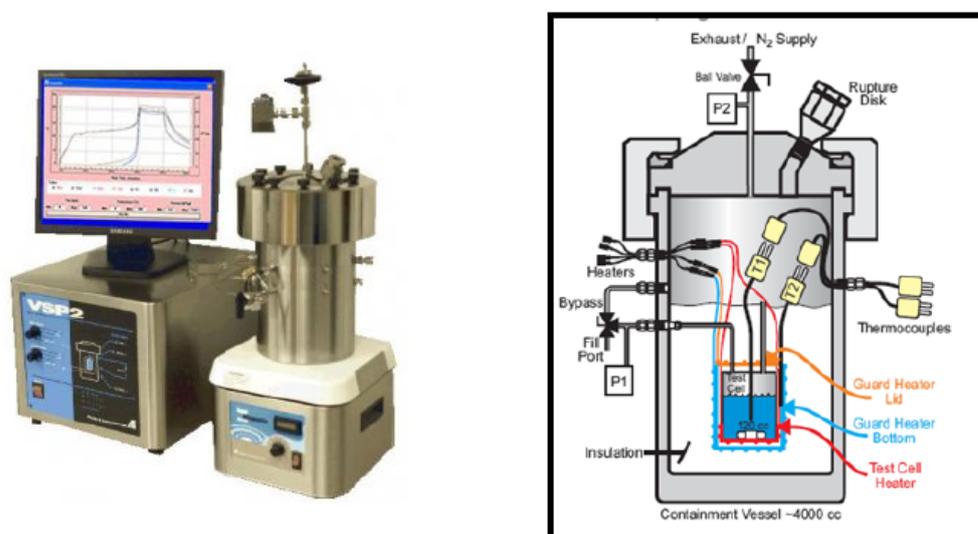


Figure 3 – Photographie et schéma du calorimètre VSP2

De cette façon il est possible de :

- Mesurer l'évolution de la température du milieu et de la pression dans la cellule ou l'enceinte de confinement avec les vitesses associées ;
- Evaluer la montée en température adiabatique (ΔT_{ad}) ;
- Estimer l'enthalpie (ΔH_r) à partir d'hypothèses sur la capacité calorifique du mélange ;
- Estimer le volume de gaz généré par un emballement de réaction.

3.3.4 Scénario 1

Le scénario 1 correspond au scénario accidentel lié à l'incident de Chanel avec les deux produits de nettoyage et selon les conditions de chauffe normales.

Les quantités de produits ont été définies conformément aux proportions massiques mises en jeu dans le procédé de Chanel et sont décrites dans le tableau 4.

Tableau 4 – Quantités des produits pour l'étude du scénario 1 en VSP2

Produit	Masse (g)	Fraction massique (%)
Détergent	11,62	31,8
Oxydant	24,90	68,2
Total	36,52	100

Le petit volume d'échantillon éprouvé (36,52 g \approx 36 mL) comparé au volume de la cellule (110 mL), correspond au volume minimal pouvant être testé en VSP2, tout en se rapprochant des conditions de remplissage très faibles (environ 4%) mises en œuvre dans la cuve lors de l'incident. Une cellule fermée a été utilisée pour cet essai.

Les différentes étapes du mode opératoire de l'essai sont les suivantes :

- Préparation de la cellule avec le détergent et l'oxydant ;
- Montage du VSP2, test de fuite et inertage à l'azote ;
- Lancement de l'essai : activation du four auxiliaire jusqu'à 60 °C et de l'agitation magnétique à 250 rpm ;
- Activation du four de garde pour le maintien à 60 °C en conditions adiabatiques ;
- Maintien dans ces conditions jusqu'à stabilité de la température et de la pression.

La figure 4 représente les profils de températures du mélange et de pression dans la cellule au cours de l'essai. Les figures 5 et 6 sont des zooms sur les deux phénomènes observés.

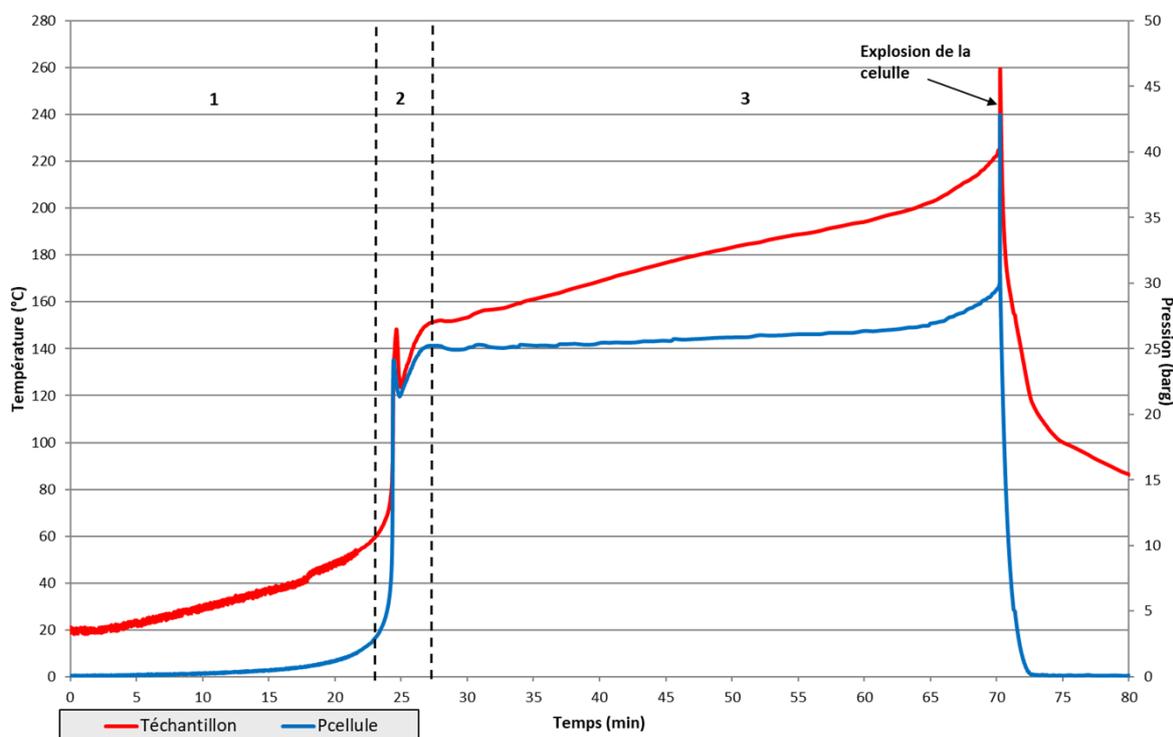


Figure 4 – Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 1

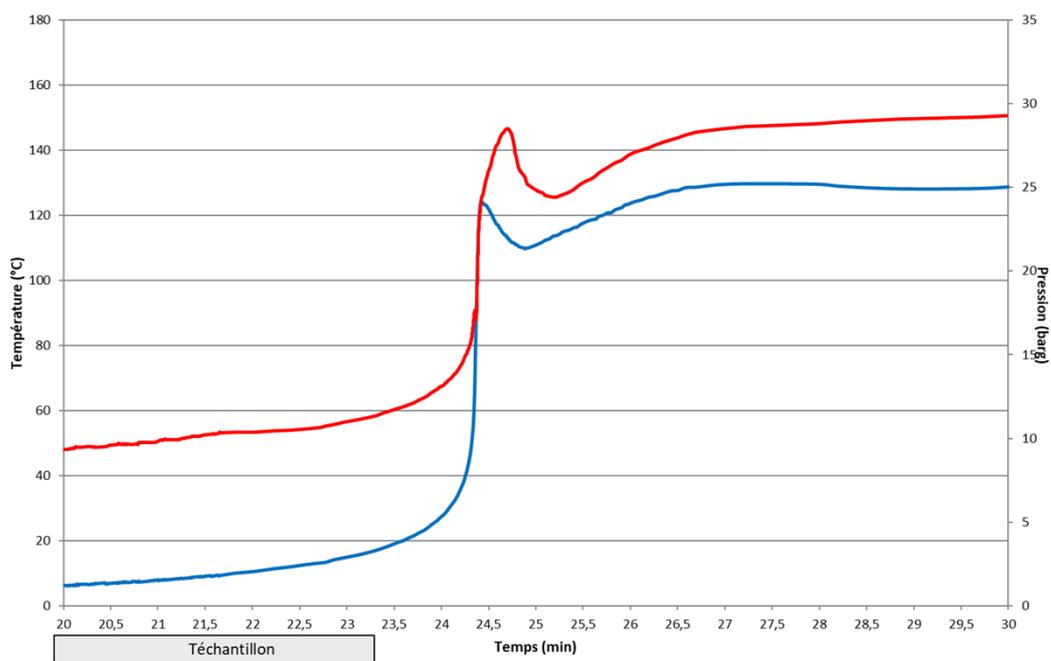


Figure 5 – Zoom sur l'emballlement 1

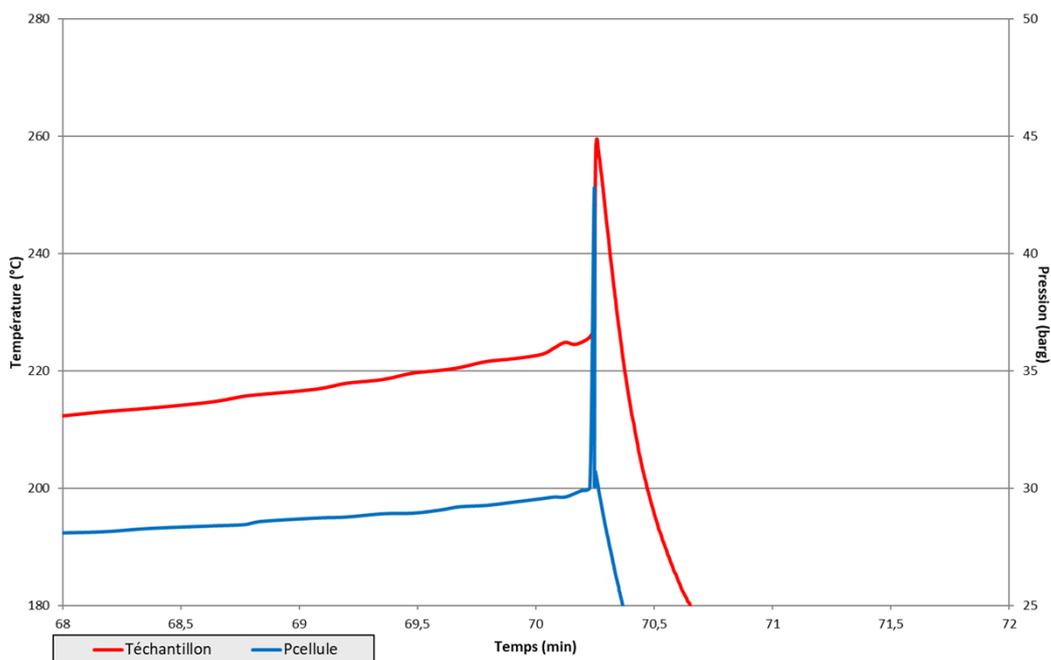


Figure 6 – Zoom sur l'emballlement 2

Plusieurs étapes peuvent être observé sur ces graphiques :

- **Etape 1 :**
La montée en température est due à la chauffe imposée par le four auxiliaire jusqu'à 60 °C. On observe en même temps une montée en pression progressive et qui s'accélère de manière exponentielle. Cette montée en pression peut être expliquée par l'augmentation de la vapeur saturante du milieu avec la température et potentiellement à la génération de gaz par une réaction.
- **Etape 2 :**
Une fois la température de consigne atteinte, le four auxiliaire est coupé et le four de garde activé pour maintenir des conditions pseudo-adiabatiques. Immédiatement, une exothermie est détectée. La température augmente de manière accélérée jusqu'à s'emballer rapidement, en moins de 2 min, atteignant une température maximale de 148 °C. La pression suit la même cinétique d'évolution jusqu'à une pression maximale de 24 bar relatif. A la température maximale, on observe une diminution de la température et de la pression avant une stabilisation. Ce phénomène peut être dû à un mécanisme de condensation de vapeurs contre les parois de la cellule dont la température n'est pas immédiatement équilibrée avec celle du milieu, impliquant un refroidissement.
- **Etape 3 :**
Une fois l'emballlement de réaction terminé, les conditions pseudo-adiabatiques sont maintenues. Au bout de quelques minutes, on observe une montée en température très lente, signe d'un nouveau phénomène thermique. La vitesse de montée en température commence à s'accélérer significativement autour de 200 °C, suivie par la pression. Un second emballlement est finalement observé, avec des température et pression maximales de 260 °C et 42 bar relatif. La cinétique de ce phénomène est si rapide que la compensation de pression n'a pas pu suivre et la cellule a éclaté, ce qui a donné lieu ensuite à une diminution rapide de la pression (purge automatique de l'enceinte) et de la température.

Les paramètres d'intérêt issus de cet essai sont présentés en tableau 5.

Tableau 5 – Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 1

	Emballlement 1	Emballlement 2	Total
Température onset (°C)	57	148	
Température maximale (°C)	148	260	
Montée en température adiabatique ΔT (°C)	91	112	203
Pression maximale (bar relatif)	24	42,8	
Différence de pression ΔP (bar)	24	18,8	42,8
Enthalpie estimée ΔH *1 (J/g)	319	390	709
Volume de gaz estimé ΔV *2 (L/kg)	40	27	68

*1 L'enthalpie de la réaction (en J/g de mélange) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta H = Cp \cdot \Delta T$$

Avec Cp la chaleur massique du mélange, qui est estimée, sur la base des chaleurs massiques et des fractions massiques des différents constituants et d'une loi de mélange, à 3,5 J/g.K.

*2 Le volume de gaz est estimé à partir de la pression au pic de l'emballlement, de la température moyenne entre celle du milieu et l'ambiante et de la loi des gaz parfaits. Il s'agit du mélange de gaz et vapeur au pic de l'emballlement. Le volume de gaz incondensable résiduel en fin d'essai n'a pas pu être estimé du fait de l'éclatement de la cellule.

Cet essai permet de mettre en évidence un emballement de réaction qui démarre immédiatement à 60 °C et dont la cinétique est relativement rapide et comparable à l'évènement observé lors de l'incident de Chanel (cf. figure 1).

Il met en évidence en plus de cela une réaction secondaire qui donne lieu à un emballement à partir d'environ 200 °C. Cette réaction n'a pas pu être mesurée dans sa totalité du fait de l'éclatement de la cellule mais présente une cinétique et une intensité significative.

Enfin, l'essai met en évidence une forte génération de gaz et de vapeurs au cours des deux emballements observés.

3.3.5 Scénario 2

Le scénario 2 consiste à reproduire le procédé de nettoyage en conditions normales selon le même protocole que Chanel. L'objectif étant de vérifier que, dans ces conditions, aucune réaction similaire à celle observée lors de l'essai 1 ne se produit.

Les quantités de produits ont été définies conformément aux proportions massiques mises en jeu dans le procédé de Chanel et sont décrites dans le tableau 6.

Tableau 6 – Quantités des produits pour l'essai VSP2 sur le scénario 2

Produit	Masse (g)	Fraction massique (%)
Eau	73,62	95,5
Détergent	2,40	3,1
Oxydant	1,12	1,5
Total	77,15	100

Une cellule fermée a été utilisée pour cet essai.

Les différentes étapes du mode opératoire de l'essai sont les suivantes :

- Préparation de la cellule avec le détergent, l'oxydant et l'eau ;
- Montage du VSP2, test de fuite et inertage à l'azote ;
- Lancement de l'essai : activation du four auxiliaire jusqu'à 60 °C et de l'agitation magnétique à 250 rpm ;
- Activation du four de garde pour le maintien à 60 °C en conditions adiabatiques ;
- Maintien dans ces conditions jusqu'à stabilité de la température et de la pression.

La figure 7 représente les profils de températures du mélange et de pression dans la cellule au cours de l'essai.

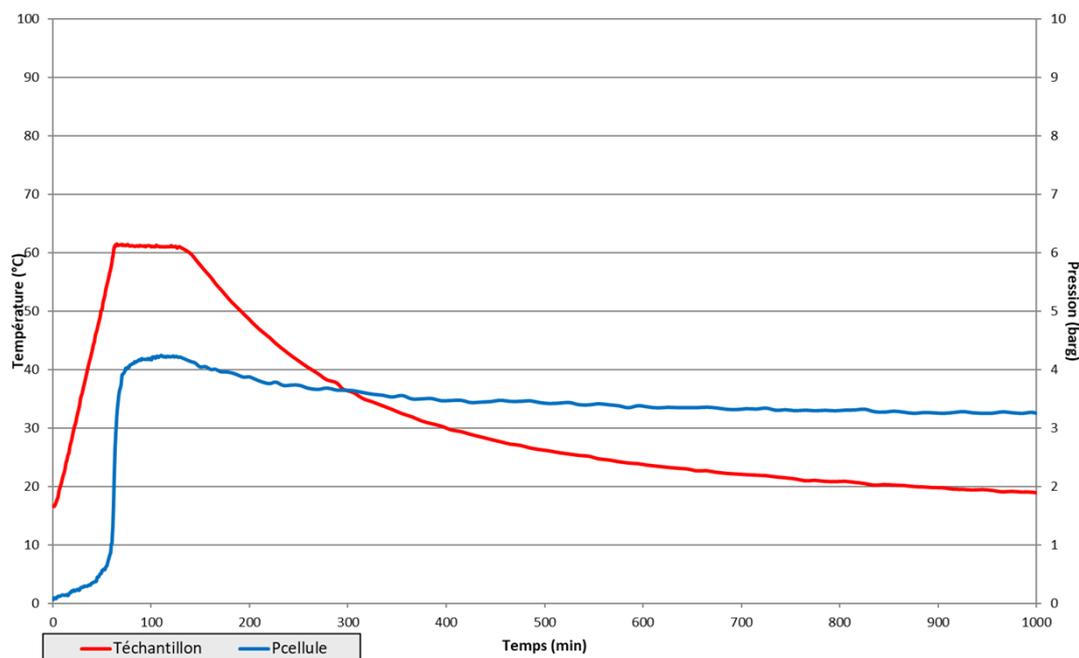


Figure 7 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 2

Sur le graphique, on observe que la température du milieu augmente en suivant la rampe de chauffe jusqu'à 60°C sans accélération. La pression quant à elle augmente linéairement d'abord puis de manière accélérée à partir d'environ 50 °C. Cette montée en pression, dont le profil est similaire à celle de l'essai sur le scénario 1, mais avec une cinétique plus lente, semble témoigner de l'occurrence d'une réaction. Cette réaction ne s'accompagne pas d'un auto-échauffement (ou d'une exothermie) probablement en raison de la forte proportion massique de l'eau dans le mélange qui agit comme tampon thermique.

Une fois à 60 °C, la mise en conditions pseudo-adiabatiques est démarrée et laissée pendant environ 60 min. Aucune montée en température et en pression n'est observée pendant cette durée.

Le refroidissement est ensuite démarré jusqu'à la température ambiante. La pression résiduelle en fin d'essai est de 3,2 bar relatif, signe que des gaz incondensables se sont formés.

Les paramètres d'intérêt issus de cet essai sont présentés en tableau 7.

Tableau 7 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 2

Pression maximale (bar relatif)	4,2
Pression finale (bar relatif)	3,2
Volume de gaz estimé ΔV (L/kg)	1,38

Aucun emballement de réaction ni phénomène thermique n'a été observé lors de cet essai qui a consisté à simuler les conditions normales de la recette de nettoyage suivies par Chanel. La comparaison de ces résultats à ceux de l'essai sur le scénario 1 met en exergue le fait que l'absence de l'eau dans le mélange lors du lancement du procédé est à l'origine de l'emballement de réaction observé lors de l'incident.

3.3.6 Scénario 3

Le scénario 3 consiste à reproduire le scénario 1 mais avec présence d'une préparation de Carbopol gélifié dans de l'eau afin d'évaluer l'influence de ce produit sur la stabilité du mélange des deux autres, sans eau de dilution.

La quantité de produit résiduel potentiellement présente dans la cuve lors du nettoyage réalisé par Chanel étant inconnue, le ratio de Carbopol et d'eau utilisé lors de la précédente recette a été suivi pour l'essai. Ce ratio, fourni par Chanel, est le suivant :

- Eau de produit : 36,32 kg ;
- Carbopol Ultrez 20 Polymer : 0,75 kg.

Les quantités de produits utilisées lors de cet essai sont décrites en tableau 8.

Tableau 8 – Quantités des produits pour l'essai VSP2 sur le scénario 2

Produit	Masse (g)	Fraction massique (%)
Détergent	18,61	51
Oxydant	8,69	23,8
Carbopol gélifié	9,20	25,2
Total	36,50	100

Une cellule fermée a été utilisée pour cet essai.

Les différentes étapes du mode opératoire de l'essai sont les suivantes :

- Préparation du Carbopol gélifié avec de l'eau selon les proportions données par Chanel ;
- Préparation de la cellule avec le détergent, l'oxydant et le Carbopol gélifié ;
- Montage du VSP2, test de fuite et inertage à l'azote ;
- Lancement de l'essai : activation du four auxiliaire jusqu'à 60 °C et de l'agitation magnétique à 250 rpm ;
- Activation du four de garde pour le maintien à 60 °C en conditions adiabatiques ;
- Maintien dans ces conditions jusqu'à stabilité de la température et de la pression.

La figure 8 représente les profils de températures du mélange et de pression dans la cellule au cours de l'essai. La figure 9 est un zoom sur le phénomène observé.

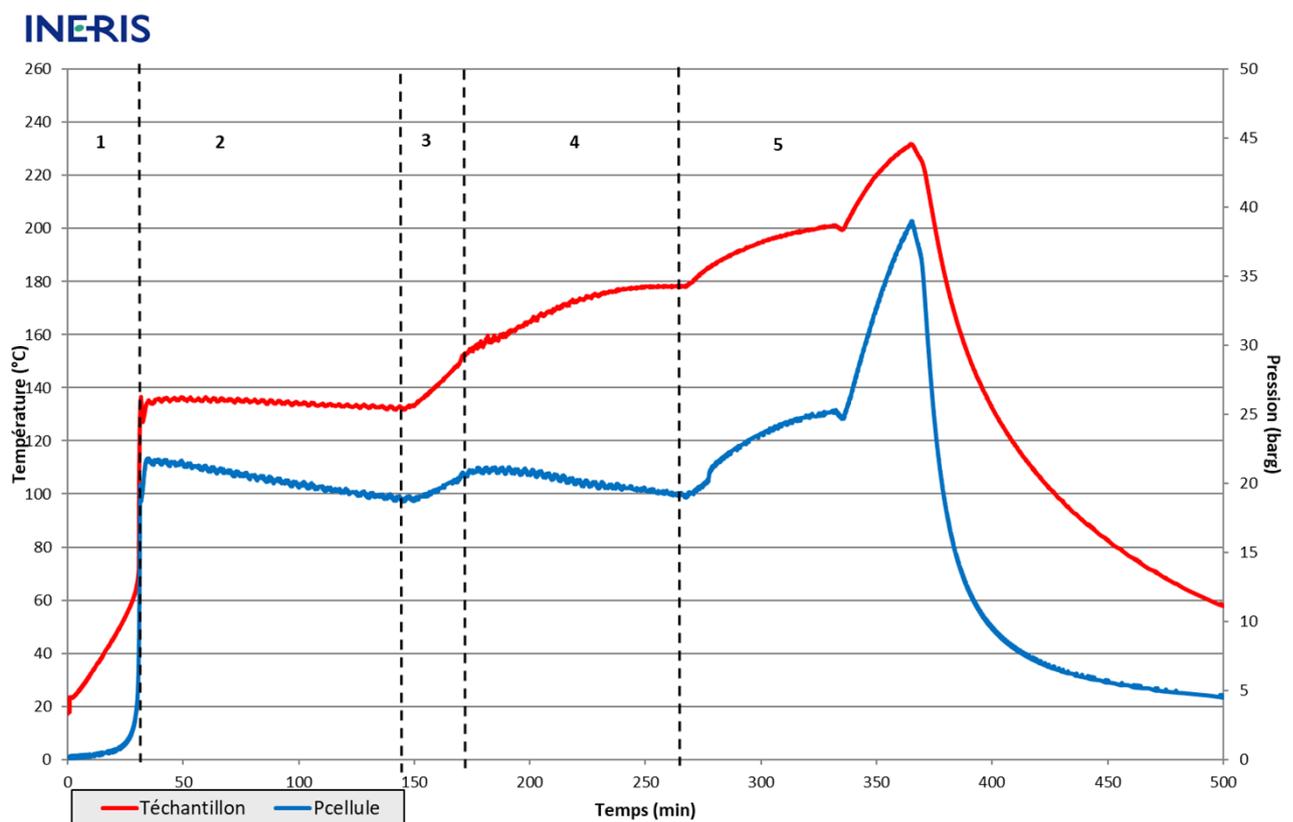


Figure 8 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 3

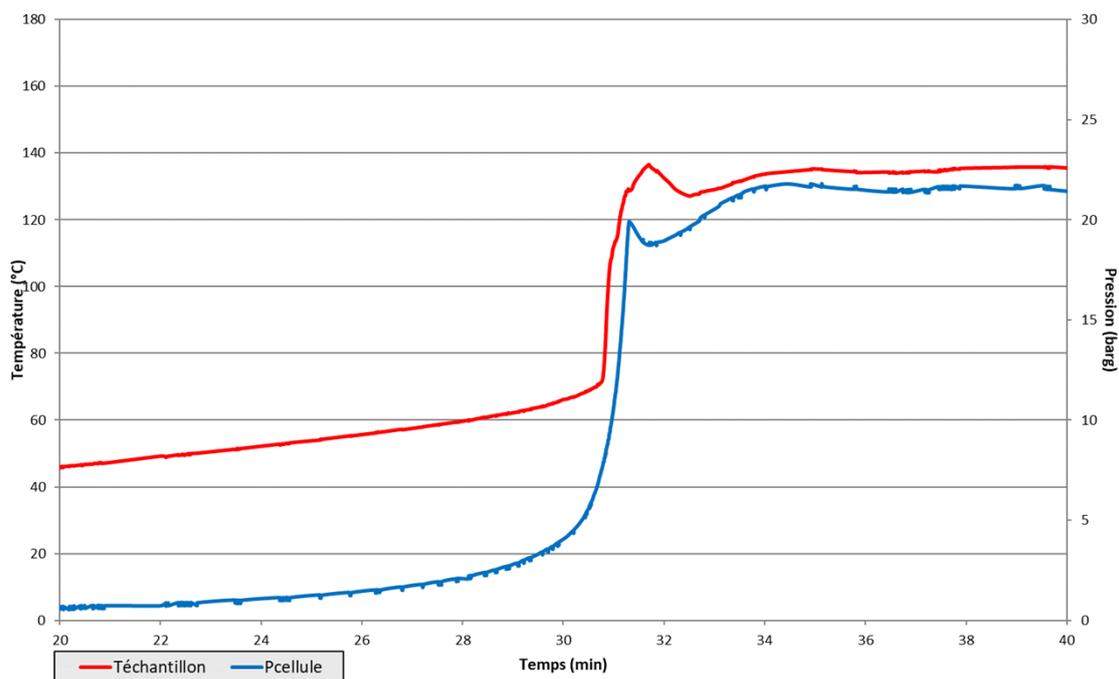


Figure 9 – Zoom sur l'emballement

Plusieurs étapes peuvent être observées sur ces graphiques :

- Etape 1 :**
La montée en température est due à la chauffe imposée par le four auxiliaire jusqu'à 60 °C. On observe en même temps une montée en pression progressive et qui accélère de manière exponentielle. Cette montée en pression peut être expliquée par l'augmentation de la vapeur saturante du milieu avec la température et potentiellement à la génération de gaz par une réaction.
- Etape 2 :**
Une fois la température de consigne atteinte, le four auxiliaire est coupé et le four de garde activé pour maintenir des conditions pseudo-adiabatiques. Le même phénomène que lors de l'essai sur le scénario 1 est observé. Une exothermie est détectée dès 60 °C. La température augmente de manière accélérée jusqu'à s'emballer rapidement, en moins de 3 min, atteignant une température maximale de 136 °C. La pression suit la même cinétique d'évolution jusqu'à une pression maximale de 21,5 bar relatif. A la température maximale, on observe une diminution de la température et de la pression avant de se stabiliser. Ce phénomène peut être dû à un mécanisme de condensation de vapeurs contre la cellule dont la température n'est pas immédiatement équilibrée avec celle du milieu, impliquant un refroidissement.

Le système est ensuite maintenu en conditions pseudo-adiabatiques pendant environ 100 min mais aucun phénomène exothermique n'est observé, contrairement à l'essai 1.
- Etape 3 :**
Le four auxiliaire est redémarré afin de forcer la chauffe du milieu et d'aller rechercher le second phénomène thermique observé lors de l'essai 1. A environ 150 °C, une exothermie est détectée et le four auxiliaire est de nouveau coupé pour se replacer en conditions pseudo-adiabatiques.
- Etape 4 :**
La montée en température due à l'exothermie se fait de manière assez lente, sur environ 90 min, jusqu'à 178 °C où la température se stabilise. Pendant cette étape, la pression, après une phase de stabilisation, diminue lentement.

- Etape 5 :
Le four auxiliaire est de nouveau redémarré. La température augmente de manière non linéaire avant de se stabiliser. A haute température, la puissance du four n'est plus suffisante pour chauffer le milieu. Elle est donc programmée au maximum pour relancer cette montée en température. La pression suit l'évolution de la température en même temps. Finalement, à 230 °C, comme aucune exothermie n'est mesurée, le four auxiliaire et le four de garde sont coupés pour lancer le refroidissement.

Les paramètres d'intérêt issus de cet essai sont présentés en tableau 9.

Tableau 9 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 2

Température onset (°C)	60
Température maximale (°C)	136,5
Montée adiabatique ΔT (°C)	76,5
Pression maximale (bars relatifs)	21,6
Pression finale (bars relatifs)	3,2
Enthalpie estimée ΔH (J/g)	268
Volume de gaz incondensables estimé ΔV (L/kg)	6,6

Cet essai met en évidence un emballement de réaction dont le profil est comparable à celui observé lors de l'essai sur le scénario 1. Une exothermie démarre immédiatement à 60 °C avec une cinétique relativement rapide. La montée en température adiabatique est légèrement inférieure à celle du scénario 1. Cela peut s'expliquer par l'ajout d'eau, dans la formule du Carbopol gélifié, qui dilue l'ensemble du mélange.

En revanche, le second emballement du scénario 1 n'a pas été observé sur cet essai.

Une comparaison plus fine des deux scénarios est décrite en chapitre 3.3.8.

3.3.7 Scénario 4

Le scénario 4 consiste à reproduire le procédé de nettoyage de Chanel avec seulement l'oxydant. L'objectif de cet essai est de voir si la dérive sur l'injection d'eau peut mener au même événement observé lors de l'incident avec seulement ce produit, sans utilisation du détergent.

Les différentes étapes du mode opératoire de l'essai sont les suivantes :

- Préparation de la cellule avec 35 g d'oxydant ;
- Montage du VSP2, test de fuite et inertage à l'azote ;
- Lancement de l'essai : activation du four auxiliaire jusqu'à 60 °C et de l'agitation magnétique à 250 rpm ;
- Activation du four de garde pour le maintien à 60 °C en conditions adiabatiques ;
- Maintien dans ces conditions jusqu'à stabilité de la température et de la pression.

Pour cet essai, une cellule ouverte a été utilisée du fait de la quantité de solution de peroxyde d'hydrogène utilisée qui, en cas de décomposition, est susceptible de libérer un important volume de gaz et de vapeurs et donc de générer des pressions supérieures à celles admises en cellule fermée.

La figure 10 représente les profils de températures du mélange et de pression dans la cellule au cours de l'essai.

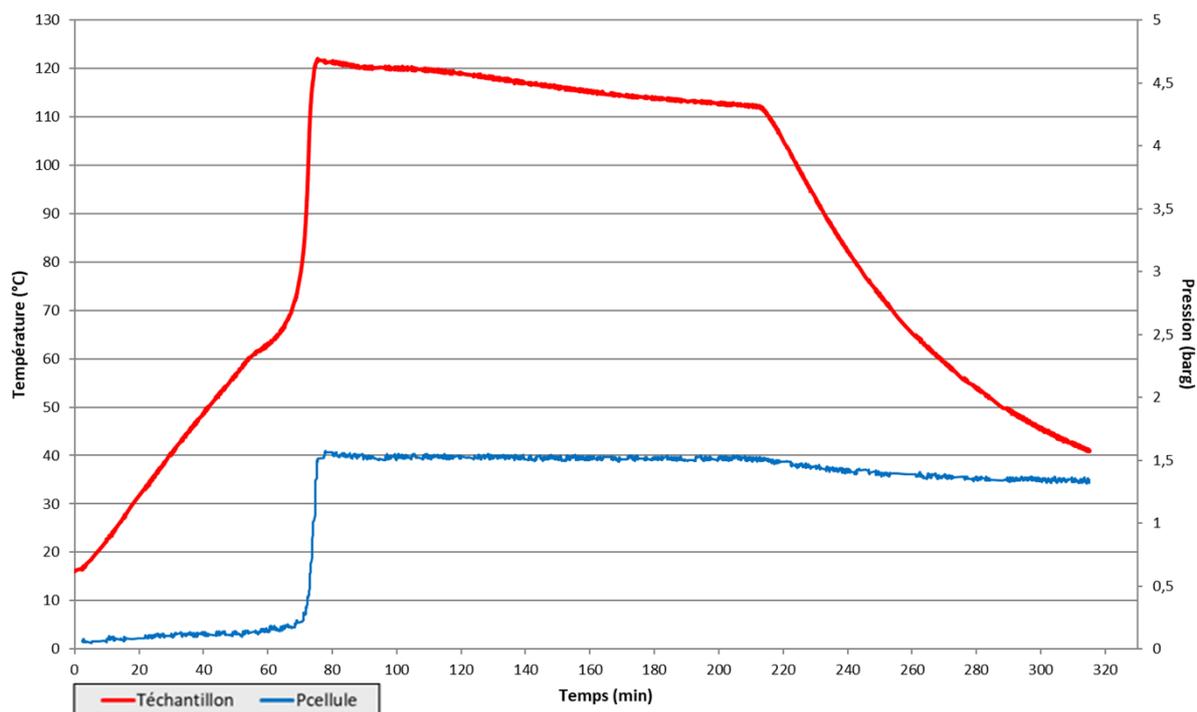


Figure 10 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 4

Sur le graphique, on observe que la température du milieu augmente en suivant la rampe de chauffe jusqu'à 60°C, sans accélération. La pression suit cette évolution linéaire avec la température.

Une fois la température de consigne atteinte, le four auxiliaire est coupé et le système maintenu en conditions pseudo-adiabatiques par le four de garde. Une exothermie est détectée et donne lieu à une augmentation lente de la température qui accélère progressivement pour donner lieu, au bout d'environ 20 min, à un emballement de réaction jusqu'à une température maximale de 122 °C. La pression suit le même profil exponentiel que la température.

Une fois l'emballement terminé, les conditions pseudo-adiabatiques sont maintenues pendant environ 135 min. Aucun phénomène exothermique n'est détecté pendant cet intervalle de temps. La température tend même à baisser, probablement du fait d'un volume résiduel liquide trop faible dans la cellule.

Les paramètres d'intérêt issus de cet essai sont présentés en tableau 10.

Tableau 10 - Paramètres issus de l'essai en VSP2 sur le scénario 4

Température onset (°C)	60
Température maximale (°C)	148
Montée adiabatique ΔT (°C)	62
Pression finale (bars relatifs)	1,3
Enthalpie estimée ΔH (J/g)	217
Volume de gaz incondensables estimé ΔV (L/kg)	138

Cet essai met en évidence un emballement de réaction dont le profil est comparable à ceux observés lors des essais sur les scénarios 1 et 3 mais qui a une cinétique bien plus lente. Une exothermie démarre immédiatement à 60 °C et l'emballement a lieu au bout d'environ 20 min. La pression suit la même évolution exponentielle que la température pendant l'emballement. La mesure de pression ne peut, quant à elle, être comparée avec celle des essais 1 et 3. En effet, une cellule ouverte a été utilisée, ce qui implique un ciel gazeux bien plus volumineux qu'en cellule fermée, de l'ordre de 4 L.

La montée en température adiabatique de 62 °C est nettement inférieure à celle mesurée lors des deux autres essais. Cela peut s'expliquer par le fait que la pression est plus faible et qu'un phénomène de changement de phase (ébullition) endothermique se produit. Le volume de gaz incondensables estimé par masse de mélange, sur la base de la pression résiduelle dans l'enceinte du VSP2 en fin d'essai, est quant à lui bien plus élevé, de l'ordre de 138 L/kg.

3.3.8 Comparaison des scénarios accidentels

Les essais réalisés sur les scénarios accidentels 1, 3 et 4 ont permis de reproduire l'évènement observé lors de l'incident de Chanel. Les mêmes observations ont été faites sur les 3 essais, une montée en température dès 60 °C, une fois l'étape de chauffe du mélange ou produit terminée, qui mène à un emballement de réaction de manière plus ou moins rapide en fonction des produits éprouvés.

Afin de mieux comparer les résultats obtenus lors de ces essais et de mettre en évidence les interactions chimiques entre les produits, il est intéressant de comparer plus finement la cinétique des phénomènes observés.

Les figures 11 et 12 représentent les profils de montée en température ($\frac{dT}{dt}$) et en quantité de gaz ($\frac{dn}{dt}$) en fonction de la température du milieu.

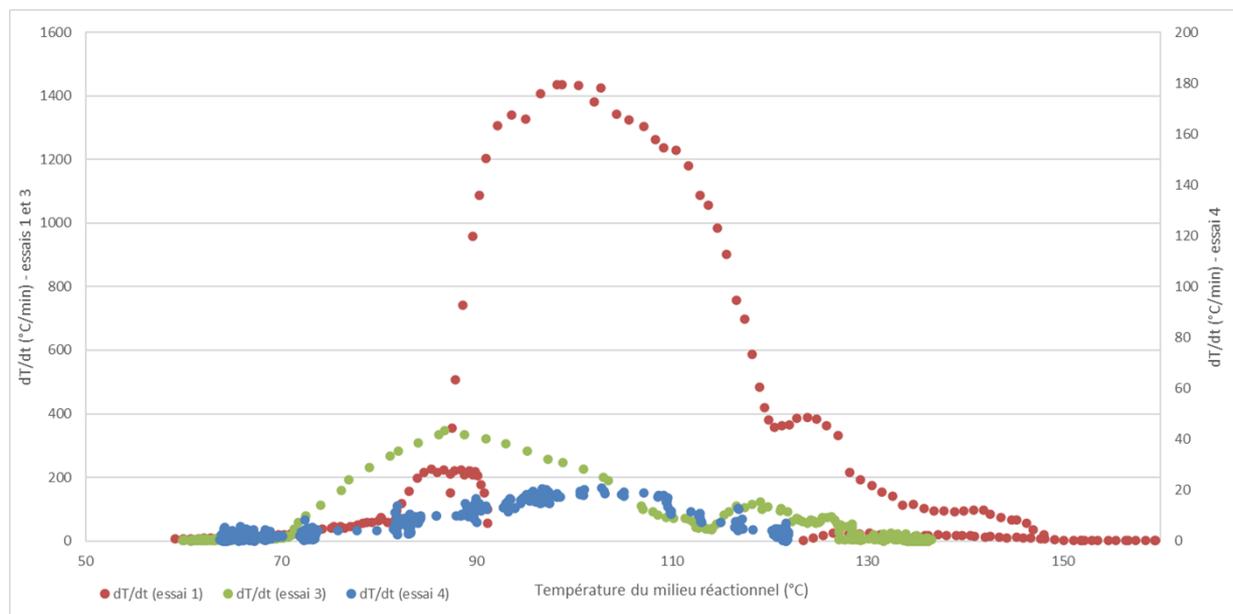


Figure 11 – Comparaison des vitesses de montée en température selon les scénarii accidentels

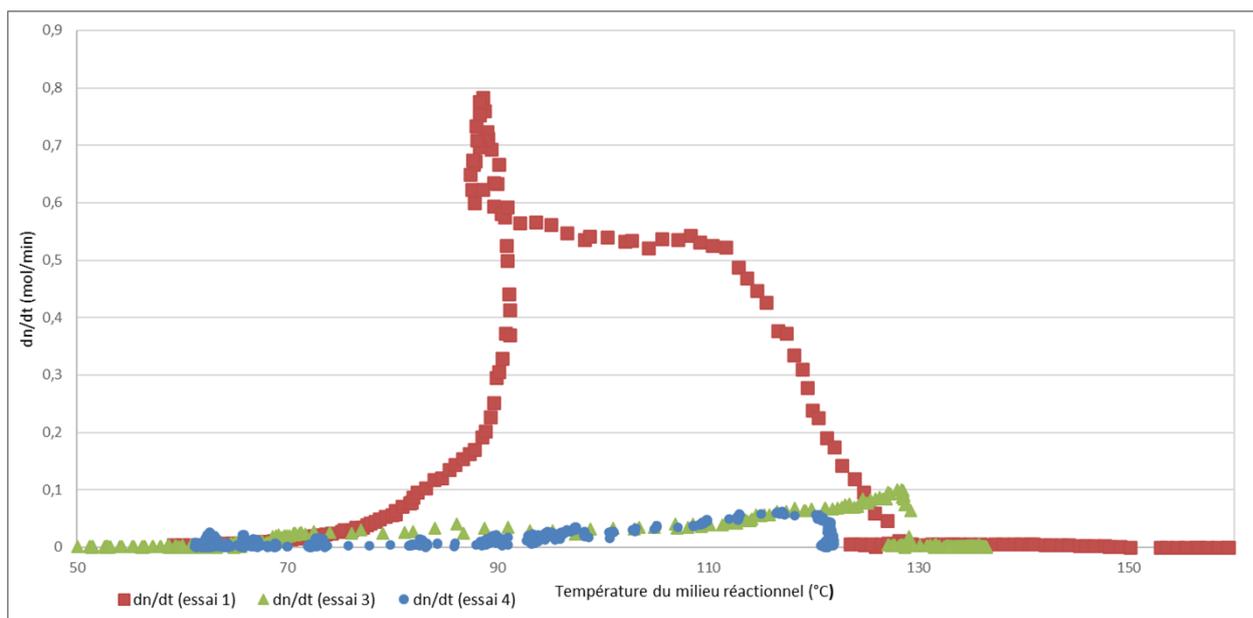


Figure 12 - Comparaison des vitesses de montée en quantité de gaz selon les scénarii accidentels

Le tableau 11 synthétise les vitesses maximales enregistrées pour chaque essai.

Tableau 11 – Pics de vitesses enregistrés sur les trois essais

	Essai scénario 1	Essai scénario 3	Essai scénario 4
dT/dt (°C/min)max	1 430	347	20
dn/dt (mol/min)max	0,78	0,09	0,06

La comparaison sur ces données cinétiques met en exergue l'effet catalytique du détergent sur la réaction de décomposition de la solution oxydante de peroxyde d'hydrogène. On observe un facteur de 71,5 entre les vitesses maximales de montée en température et un facteur 13 entre les vitesses maximales de montée en quantité de gaz.

Concernant l'essai sur le scénario 3 avec présence de Carbopol gélifié, les cinétiques sont plus lentes que sur celles mesurées sur le scénario 1. On observe tout de même un effet catalytique de la réaction en comparant avec les cinétiques du scénario 4. Cet effet est cependant moins important qu'avec seulement les deux produits de nettoyage.

La présence de Carbopol gélifié ne semble donc pas catalyser davantage la réaction, mais au contraire diminuer les effets par rapport à l'effet catalytique du détergent seul. Cela peut s'expliquer par l'ajout d'eau issu de la formule qui a pour effet de diluer le mélange et de faire tampon thermique.

Finalement, le scénario majorant retenu parmi les trois correspond au mélange du détergent et de l'oxydant qui, d'après les résultats de ces essais, présentent une incompatibilité.

3.3.9 Analyses complémentaires en calorimètre DSC

Des analyses thermiques en calorimètre différentiel à balayage (DSC) ont été réalisées sur différents échantillons afin d'en étudier la stabilité thermique et de mieux comprendre les résultats obtenus sur les essais en VSP2.

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.

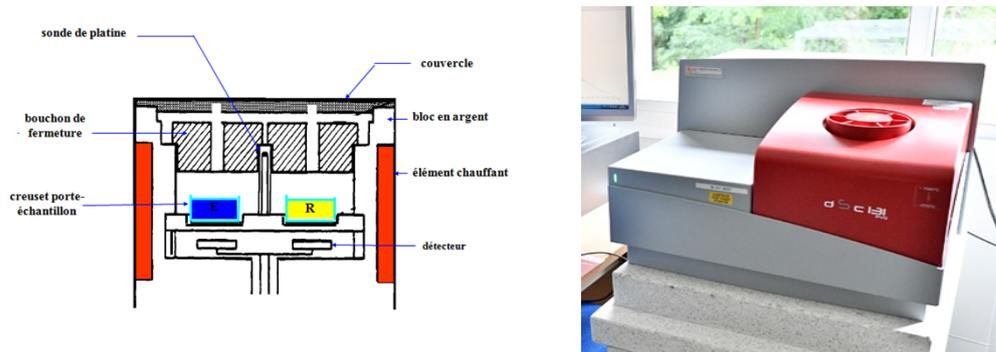


Figure 13. Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC

Pour réaliser l'analyse, 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 du DSC. Une rampe de chauffe de la température ambiante jusqu'à 400°C est appliquée, à 5°C/min.

Quatre analyses ont été réalisées sur les échantillons suivants :

- Détergent seul ;
- Oxydant seul ;
- Mélange détergent/oxydant selon les proportions massiques du scénario 1 ;
- Mélange détergent/oxydant/carbopol gélifié selon les proportions massiques du scénario 3.

Les résultats des analyses sont reportés dans le tableau 12. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures 14 à 17.

Tableau 12 – Résultats des analyses DSC

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	Détergent	1 phénomène exothermique de faible intensité moyenne et à température élevée observé (cf. figure 14) : - -25,5 J/g à 165 °C
2	Oxydant	1 phénomène exothermique de forte intensité et à basse température observé (cf. figure 15) : - -673 J/g à 68°C
3	Détergent + oxydant	2 phénomènes exothermiques d'intensité moyenne et élevée dont un à basse température observés (cf. figure 16) : - -179 J/g à 40°C - -577 J/g à 149 °C
4	Détergent + oxydant + Carbopol gélifié	2 phénomènes exothermiques d'intensités moyennes dont un à basse température observés (cf. figure 17) : - -160 J/g à 49°C - -358 J/g à 151 °C

Figure 14 – Thermogramme de l'essai DSC sur le détergent

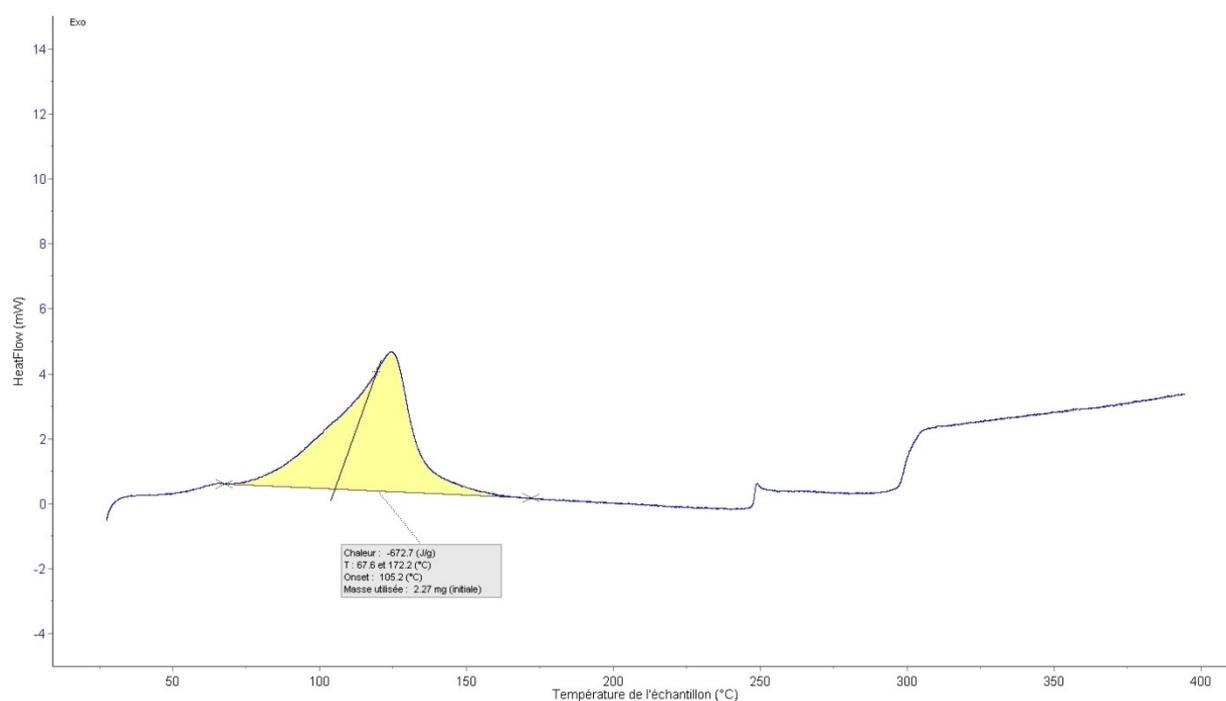


Figure 15 – Thermogramme de l'essai DSC sur l'oxydant

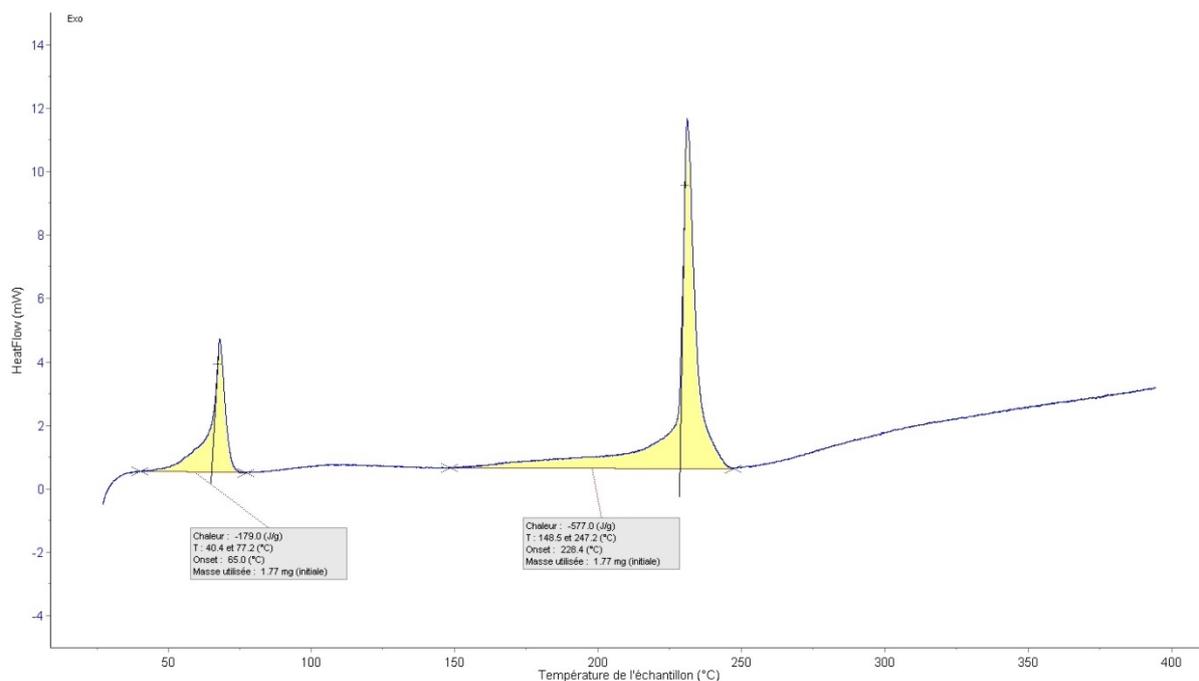


Figure 16 – Thermogramme de l'essai DSC sur le mélange détergent + oxydant

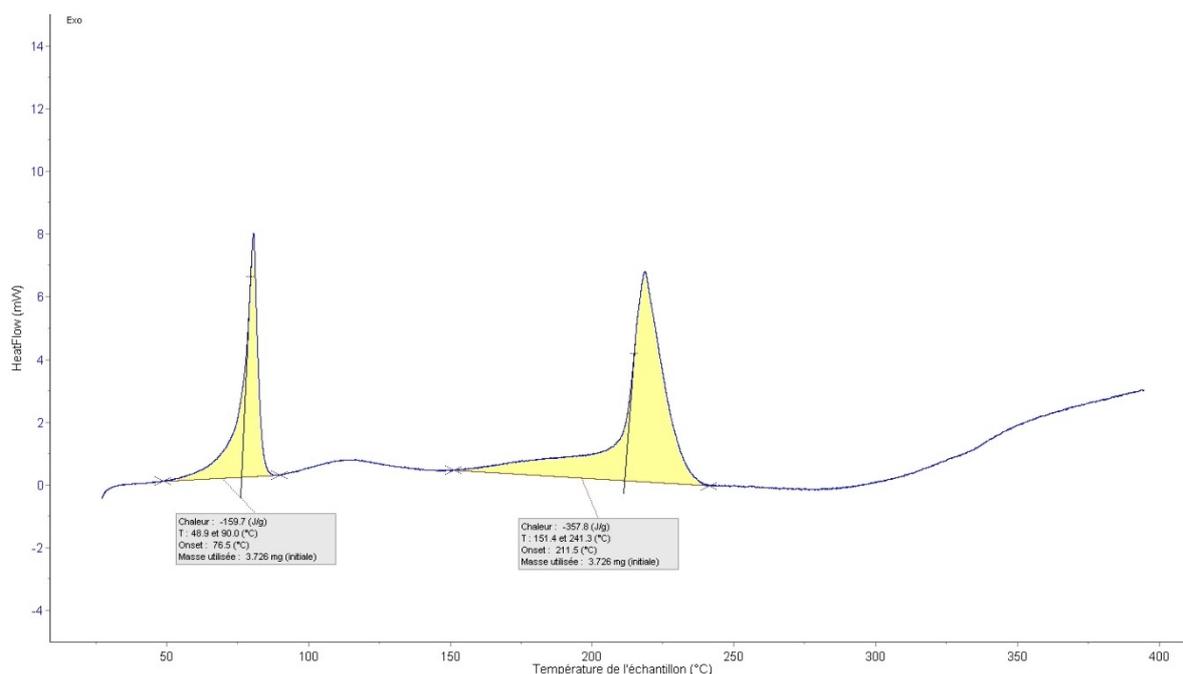


Figure 17 - Thermogramme de l'essai DSC sur le mélange détergent + oxydant + carbopol gélifié

Les résultats de l'analyse thermique sur le détergent seul mettent en évidence une stabilité thermique du détergent, qui ne semble se décomposer qu'à partir de 165 °C en libérant une faible quantité d'énergie. Cette décomposition peut être associée à une polymérisation du constituant polymère de sa composition. En revanche, l'oxydant présente, dans les conditions de l'essai, une instabilité à basse température. Il se décompose, selon la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène, libérant une

forte quantité d'énergie de 673 J/g. La décomposition se fait en un temps et aucune réaction secondaire n'est ensuite mesurée.

Les essais sur les mélanges des produits mettent en évidence deux phénomènes exothermiques. Le premier semble correspondre au même que celui de l'oxydant seul d'une intensité plus faible. Un second phénomène se déroule ensuite à plus haute température, vers 150 °C avec une plus grande quantité d'énergie libérée.

L'essai sur le mélange détergent/oxydant met en exergue un probable phénomène d'interaction entre les deux produits qui modifie le mécanisme réactionnel de la décomposition du peroxyde d'hydrogène de l'oxydant, en le rendant plus complexe. Des études calorimétriques réalisées sur des mélanges de peroxyde d'hydrogène avec des contaminants organiques (propanone, 2-butanol) vont dans le sens de cette hypothèse [2][3]. De plus, cet essai permet d'expliquer ce qui a été observé lors de l'essai sur le scénario 1 en VSP2. La seconde réaction, après le premier emballement, correspond à ce deuxième phénomène observé en DSC. La montée en température adiabatique due au premier emballement a été suffisante pour initier la seconde réaction, à 148 °C, de manière lente avant son emballement à plus haute température.

L'essai sur le mélange avec le Carbopol gélifié met en évidence le même profil thermique que sans le produit, avec des énergies inférieures (notamment sur la seconde réaction). Cette observation permet de soutenir l'argument selon lequel ce produit n'impacte pas la réactivité des deux autres mélanges, mais tend plutôt à en diminuer les effets.

3.3.10 Analyses de gaz issus de la réaction

Pour répondre à la dernière question du BEA-RI relative à la nature des gaz émis, un essai complémentaire a été réalisé avec analyse de gaz.

Pour réaliser l'analyse de gaz, il a été émis l'hypothèse que la réaction observée lors de l'incident de Chanel consistait en la décomposition du peroxyde d'hydrogène constituant l'oxydant. Dès lors, les produits de réaction attendus sont l'eau et le dioxygène gazeux.

Pour s'en assurer, l'Ineris a reproduit la réaction selon le scénario 1, en s'assurant que seul le premier emballage se déroule comme lors de l'incident de Chanel. L'essai a été conduit dans le calorimètre pseudo-adiabatique ARSST. En fin d'essai, les gaz incondensables issus de la réaction ont été prélevés en sac Tedlar pour être analysés à l'aide de l'analyseur de gaz HORIBA PG-250, qui permet de mesurer les gaz SO₂, CO, CO₂ et O₂ par capteur infrarouge non-dispersif (NDIR) et par capteur galvanique.

Le calorimètre ARSST (Advanced Reactive System Screening Tool) est un calorimètre « pseudo-adiabatique », qui permet de reproduire et d'étudier des réactions en conditions proches des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans échange thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur.

Environ 10 g de produit à analyser est introduit dans une cellule de test ouverte en verre de 10 mL calorifugée, entourée d'une résistance chauffante et placée dans une enceinte en acier inoxydable de 490 ml servant d'enveloppe protectrice et qui peut être mise sous pression (cf. figure 18).

L'appareil peut être utilisé selon plusieurs modes de programmation. Le mode le plus utilisé est le « single ramp-polynomial control », au cours duquel l'échantillon est soumis à une rampe de chauffe, de la température ambiante à une température maximale de 400°C, à généralement 2°C/min (la puissance de chauffe suit un polynôme $W = A + BT + CT^2$ (T : température de l'échantillon en °C, W : puissance de chauffe en Watts)). La rampe de chauffe est maintenue pendant la réaction, de manière à compenser les pertes de chaleur et se placer en conditions proches de l'adiabaticité. 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.

La température de la cellule et la pression de l'enceinte de confinement sont enregistrées en fonction du temps grâce à un thermocouple et un capteur de pression.

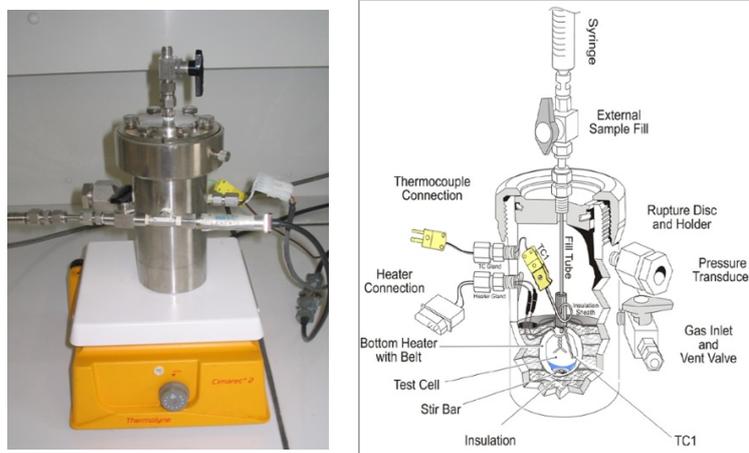


Figure 18 - Vues intérieure et extérieure de l'ARSST

Les différentes étapes du mode opératoire de l'essai sont les suivantes :

- Préparation de la cellule avec un échantillon de 10 g de détergent et d'oxydant selon les proportions massiques du scénario 1 ;
- Montage de l'ARSST, test de fuite et inertage à l'azote ;
- Lancement de l'essai : activation de la rampe de chauffe à 2 °C/min et de l'agitation magnétique à 250 rpm ;
- Une fois le premier emballage passé, le four est immédiatement coupé.

La figure 19 représente les profils de températures du mélange et de pression dans l'enceinte au cours de l'essai.

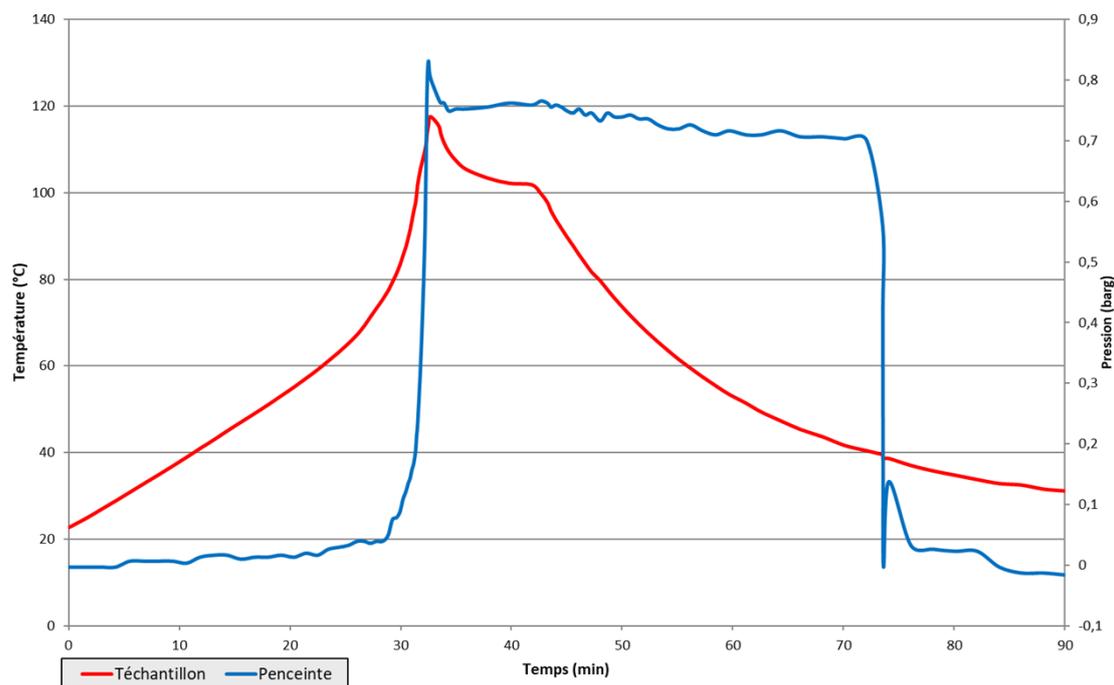


Figure 19 - Courbe de résultats de l'essai en ARSST sur le scénario 1

En fin d'essai, une fois le milieu refroidi, l'ARSST est purgé dans le ballon Tedlar pour capter les gaz. Environ 360 mL de gaz ont été captés, complétés par un volume de 9 019 mL d'azote. Le ballon a ensuite été vidé dans l'appareil HORIBA pour analyser les gaz issus de la réaction, dilués à l'azote. Aucune trace de CO₂ ni de SO₂ n'a été mesurée.

Le tableau 13 résume les résultats des analyses des gaz issus de la réaction reproduite en ARSST et dilués avec de l'azote.

Tableau 13 – Résultats des analyses de gaz dilués à l'azote

	O ₂	CO
Concentration (%)	3,9	0,01713
Volume estimé (mL)	366	1,6
Volume par masse de mélange réactionnel (L/kg)	37	0,16

Ces analyses permettent donc de confirmer le fait que la réaction génère principalement du dioxygène comme produit gazeux.

Cela n'explique cependant pas les symptômes observés chez les victimes présents à proximité de la cuve lorsque celle-ci a déchargé les gaz sous pression dans l'atelier.

Le dioxygène n'est en effet pas une matière toxique. Cependant, en forte concentration, il peut être à l'origine d'hyperoxie qui peut mener à des symptômes proches de ceux observés. Comme expliqué précédemment, 35 kg de solution de peroxyde d'hydrogène est susceptible de libérer 4,4 m³ de dioxygène. Mais les essais réalisés ont montré qu'il est probable que la réaction n'ait pas été complète lors de l'évènement survenu chez Chanel.

Une autre explication plus probable sur les symptômes observés serait la libération, en plus du dioxygène, de vapeurs de peroxyde d'hydrogène. En effet, comme précisé en tableau 1, le produit oxydant dispose de la mention de danger H335 - Peut irriter les voies respiratoires. Les températures mesurées dans la cuve lors de l'incident sont suffisantes pour générer des vapeurs du mélange aqueux de produits de nettoyage, donc de peroxyde d'hydrogène, ensuite déchargées dans l'atelier.

4 Conclusion

Le 6 janvier 2023, une réaction chimique incontrôlée a eu lieu dans une cuve de la société Chanel, située à Compiègne. La réaction s'est déroulée lors d'une phase de nettoyage de la cuve à partir de deux produits de nettoyage, un détergent et un oxydant, normalement dilués à l'eau avant d'être chauffés à 60 °C. Le jour de l'incident, l'eau de dilution, représentant 95 % (en masse) du mélange, n'a pas été injectée dans la cuve. La réaction s'est donc déroulée entre le produit détergent et oxydant, une fois la température à 60 °C et a donné lieu à un emballement de réaction avec une montée rapide en température et en pression. La soupape de sécurité, tarée à 2,5 bar relatif s'est ouverte, libérant les gaz sous pression à l'extérieur de la cuve où des employés se trouvaient et ont été incommodés.

Le BEA-RI a missionné l'Ineris afin d'étudier l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre le produit détergent et le produit oxydant dans les conditions d'utilisation de Chanel. L'influence d'un produit utilisé dans la même cuve la veille, du Carbopol gélifié, et potentiellement présent en quantités résiduelles en fond de cuve, du fait d'une vanne défaillante, devait également être investiguée.

L'Ineris a conduit une étude calorimétrique avec pour objectif de reproduire la réaction qui s'est déroulée lors de l'évènement selon trois scénarios accidentels et de les comparer au scénario normal selon lequel le procédé de nettoyage est réalisé, avec l'eau.

Des essais ont donc été réalisés en calorimètre pseudo-adiabatique VSP2 en suivant les conditions opératoires (chauffe à 60 °C) de Chanel sur : un mélange de détergent et d'oxydant ; le mélange normal de détergent, d'oxydant et d'eau ; un mélange de détergent et d'oxydant avec une fraction de Carbopol gélifié ; et l'oxydant seul composé de peroxyde d'hydrogène.

Ces essais ont permis de reproduire la réaction observée lors de l'incident pour les trois scénarii accidentels où l'eau était absente. L'essai réalisé en conditions normales, avec ajout d'eau de dilution, n'a montré aucun phénomène thermique pendant la phase à 60 °C.

La comparaison des résultats sur les trois scénarios accidentels, à la fois des montées en température adiabatique et des vitesses de montée en température et en pression, a permis de catégoriser les scénarios par ordre de criticité. Ainsi, la réaction observée sur l'oxydant seul est la moins violente et la plus lente alors que celle avec le mélange de détergent de d'oxydant est la plus violente et rapide. Ce constat permet d'affirmer qu'une interaction a lieu entre le détergent et l'oxydant qui semble catalyser la réaction de décomposition observée sur l'oxydant seul.

Concernant l'essai sur le troisième scénario, la présence de Carbopol gélifié, potentiellement présent dans la cuve le jour de l'incident, ne conduit pas à une interaction complémentaire mais a davantage un rôle de dilution qui ralentit la cinétique de l'évènement thermique.

Des analyses complémentaires en calorimètre DSC ont permis de confirmer que l'oxydant, composé de peroxyde d'hydrogène, est instable et se décompose à basse température, alors que le détergent est relativement stable jusqu'à haute température. De plus, une analyse faite sur le mélange de détergent et d'oxydant semble mettre en évidence une interaction chimique entre les deux produits qui complexifie le mécanisme réactionnel de la décomposition du peroxyde d'hydrogène, qui se produit selon deux réactions, une à basse température et une autour de 150 °C. Cette réaction secondaire a d'ailleurs été observée sur l'essai en VSP2 réalisé sur le même mélange, avec un second emballement de réaction. L'analyse sur le mélange avec ajout de Carbopol gélifié confirme la nature inerte du produit vis-à-vis de la réactivité du mélange.

Finalement, des analyses de gaz ont été réalisées sur un essai complémentaire en calorimètre pseudo-adiabatique ARSST où a été reproduit la réaction sur le détergent et l'oxydant. Comme attendu, ces analyses ont montré la prédominance de dioxygène dans le ciel gazeux du calorimètre après emballement de la réaction. Ce gaz provient de la décomposition du peroxyde d'hydrogène, composé du produit oxydant.

Les effets toxiques observés sur les employés situés à proximité de la cuve au moment de l'incident, lorsque les gaz ont été rejetés dans l'atelier, pourraient s'expliquer par la génération, en plus de dioxygène, de vapeurs de peroxyde d'hydrogène irritantes pour les voies respiratoires et formées avec la montée en température au-delà de 100 °C du mélange liquide dans la cuve.

5 Références

- [1] Ineris. Note relative au peroxyde d'hydrogène en solution aqueuse. 2014
- [2] Y.Sun et al. Reaction hazard and mechanism study of H₂O₂ oxidation of 2-butanol to methyl ethyl ketone using DSC, Phi-TEC II and GC-MS. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 66 (2020) 104177.
- [3] S-H Wu et al. Thermal hazard analyses and incompatible reaction evaluation of hydrogen peroxide by DSC. *J Therm Anal Calorim* (2010) 102:563–568

Annexe 2 Documentation KOPHANIOS CIP MAXI LF



DETERGENT HAUTE PERFORMANCE

INDICATIONS

Détergent haute performance pour circuits et mélangeurs. Produit traçable.

COMPOSITION

Tensioactifs non ioniques et amphotère, phosphonates en milieu alcalin.

MODE D'EMPLOI

Solution concentrée pour usage professionnel. S'utilise à la dilution de 2 à 10% selon le degré de salissure. Rincer après application.

DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES

- Solution liquide, limpide, incolore à jaunâtre
- pH : 13 à 14
- Densité : env. 1,1

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Dangereux - respectez les précautions d'emploi (Etablies selon la Directive 99/45/CE et ses adaptations). Stocker entre +5°C et +35°C.

CONDITIONNEMENTS

Container de 1000kg : 2135.004
Fût de 200kg : 2135.005
Bidon de 25kg : 2135.547

2135FR 2011.06-A

Annexe 3 Documentation KOPHANIOS OXY



ADDITIF POUR SOLUTIONS DETERGENTES ALCALINES

INDICATIONS

Additif pour solutions détergentes alcalines.
Utilisation en addition à KOPHANIOS CIP MAXI et KOPHANIOS SP2.

COMPOSITION

Solution concentrée de peroxyde d'hydrogène.

MODE D'EMPLOI

Solution concentrée pour usage professionnel.
Utilisation à la dilution de 1 à 5 %. Rincer à l'eau potable après utilisation.

DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES

- Solution liquide limpide
- Indice de réfraction : 1,34 à 1,37
- pH : < 4
- Densité : 1,12 à 1,15

PRECAUTIONS D'EMPLOI

Dangereux - respectez les précautions d'emploi (Etablies selon la Directive 99/45/CE et ses adaptations).
Stockage entre +5°C et +25°C.

CONDITIONNEMENT

Bidon 25kg : 1907.561

1907FR-2010.12.B



**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

BEA-RI
Risques industriels

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>