



**PRÉFET
DE LA RÉGION
BRETAGNE**

*Liberté
Égalité
Fraternité*

DREAL Bretagne - SPPR

Réunion des bureaux d'études ICPE-Industrie du 19/09/2023

**Thème : Mélanges incompatibles
Intervenant : Lionel MALARD**

Direction régionale de l'environnement,
de l'aménagement et du logement

Sommaire

Les mélanges incompatibles (MI)

- a. De quoi parle-t-on ?
- b. En Bretagne la prévention du risque de MI par dépotage à partir d'une citerne routière est prioritaire
- c. L'opération nationale Grichim
- d. Ne pas attendre les conclusions de Grichim pour mettre en place une organisation adaptée...
- e. La prise en compte des risques de MI dans les EDD
- f. Questions ?

a1. De quoi parle-t-on ?

Mélanges incompatibles : les connaître pour mieux s'en protéger <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

- Les mélanges incompatibles sont des situations complexes à prendre en compte du fait de leurs diversités. En effet, toutes les formes de substances (liquide, solide, gaz) peuvent être concernées ainsi que des incompatibilités entre les contenants et leur contenu.
- Les réactions qui en découlent sont des réactions chimiques ou physiques qui génèrent des rejets de matières dangereuses dans 48 % des cas, des incendies ou explosions dans 38 % des cas ou un cumul de rejet et explosion/incendie dans 12 % des cas.
- L'analyse de la base de données Aria depuis 2017 permet d'identifier plus de 25 événements par an en moyenne en France, avec une tendance en baisse depuis 2019 (34 en 2019 pour 16 en 2022). Les conséquences peuvent être importantes tant sur le plan humain (15 blessés graves sur 6 accidents) que matériels (perte d'exploitation et d'installations).



a2. De quoi parle-t-on ?

Mélanges incompatibles : les connaître pour mieux s'en protéger
<https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>

Les différents types de mélanges incompatibles

- **Les réactions entre substances** : Les principales réactions rencontrées sont les réactions **acide/base** qui sont prises en compte dans les études de dangers. Pour autant, des réactions d'incompatibilités fortes se produisent également **entre acides** sans faire systématiquement l'objet d'une analyse de risque sur le sujet. Cela complexifie la gestion de l'événement quand il survient par la méconnaissance de la réaction en cours et des actions à mettre en oeuvre. Il est primordial de considérer l'ensemble des incompatibilités de substances, en considérant aussi les produits de décomposition dus au temps ou aux températures par exemple.
- **L'incompatibilité contenant/contenu** : Le transport d'acide ou de gaz corrosif nécessite l'utilisation de matériaux spécifiques (acier non carboné ou inoxydable par exemple) pour le contenant. Il est nécessaire de partager toutes les informations sur la nature des produits avec le service achat ou le prestataire en charge des transports...
- **Les réactions avec l'eau** : L'eau ou l'humidité peuvent engendrer des réactions avec des matériaux comburants (chaux vive, chlore) ou avec des matières en fusion.

b. En Bretagne la prévention du risque de MI par dépotage à partir d'une citerne routière est prioritaire

L'utilisation de produits chimiques très largement utilisées, notamment dans les IAA (laiteries IED...), tels que la soude, l'eau de Javel, les acides (nitrique, chlorhydrique, sulfurique...) et dont les opérateurs « oublient » ou « sous-estiment » le potentiel de danger...

...stockés dans des cuves de grande capacité (20, 50, 80 m³) alimentées par dépotage, à partir d'un camion citerne, doit inciter les industriels à se prévenir contre le risque de mélanges incompatibles dont certains sont majeurs par les distances d'effets importantes issues de la dispersion de gaz toxiques :

- **Javel (NaOH)/acide (HNO₃, HCl...)** : émission de dichlore (Cl₂) : c'est un gaz extrêmement toxique qui se distingue par sa couleur jaune verdâtre et son odeur particulièrement âcre et suffocante.
- **Acide/acide, notamment :**
 - **acide chlorhydrique (HCl) /acide nitrique (HNO₃)** : émission de Cl₂ et de dioxyde d'azote (NO₂) : le NO₂ se présente comme un gaz brun-rouge toxique suffocant à l'odeur âcre et piquante.
 - **Acide chlorhydrique (HCl)/acide sulfurique (H₂SO₄)** : émission de chlorure d'hydrogène qui se présente comme un gaz incolore, toxique et hautement corrosif.

c. L'opération nationale Grichim

- Le projet Grichim, lancé initialement en 2018, consiste à étudier les risques liés à des mélanges incompatibles entre substances notamment acide/javel et acide/acide.
- L'Ineris prévoit une série d'expérimentations en laboratoire ; l'objectif est de se rapprocher des industriels pour faire des essais à grande échelle qui permettront également d'identifier les réactions lentes ou rapides en fonction des couples de produits ;
- **Ces essais aboutiront à un outil qui sera mis en ligne et qui permettra de mieux définir le terme source** ; en effet, actuellement dans les EDD, pour la calcul des distances d'effet, on utilise une approche majorante avec (peu ou) pas de prise en compte de la dynamique du terme source : ce qui engendre des distances d'effet calculées généralement très importantes. Mais attention, les premiers résultats de l'Ineris montrent que :
 - Si la qté de gaz émis est très souvent inférieure à la qté théorique : diminution de 60 % si ajout en pluie ; 23 % si ajout au cœur (pour obtenir 100 % de la qté théorique, il faudrait un agitateur dans la cuve pendant le dépotage)
 - mais cela n'engendrera pas des distances d'effets réduite de 60 % (respectivement 23 %) ; en effet, la qté de gaz émis sera réduite mais le débit (en kg/s) sera du même ordre de grandeur ; et c'est le débit d'émission qui « pilote » les distances d'effets...
- **À suivre (pas avant fin 2024)...**

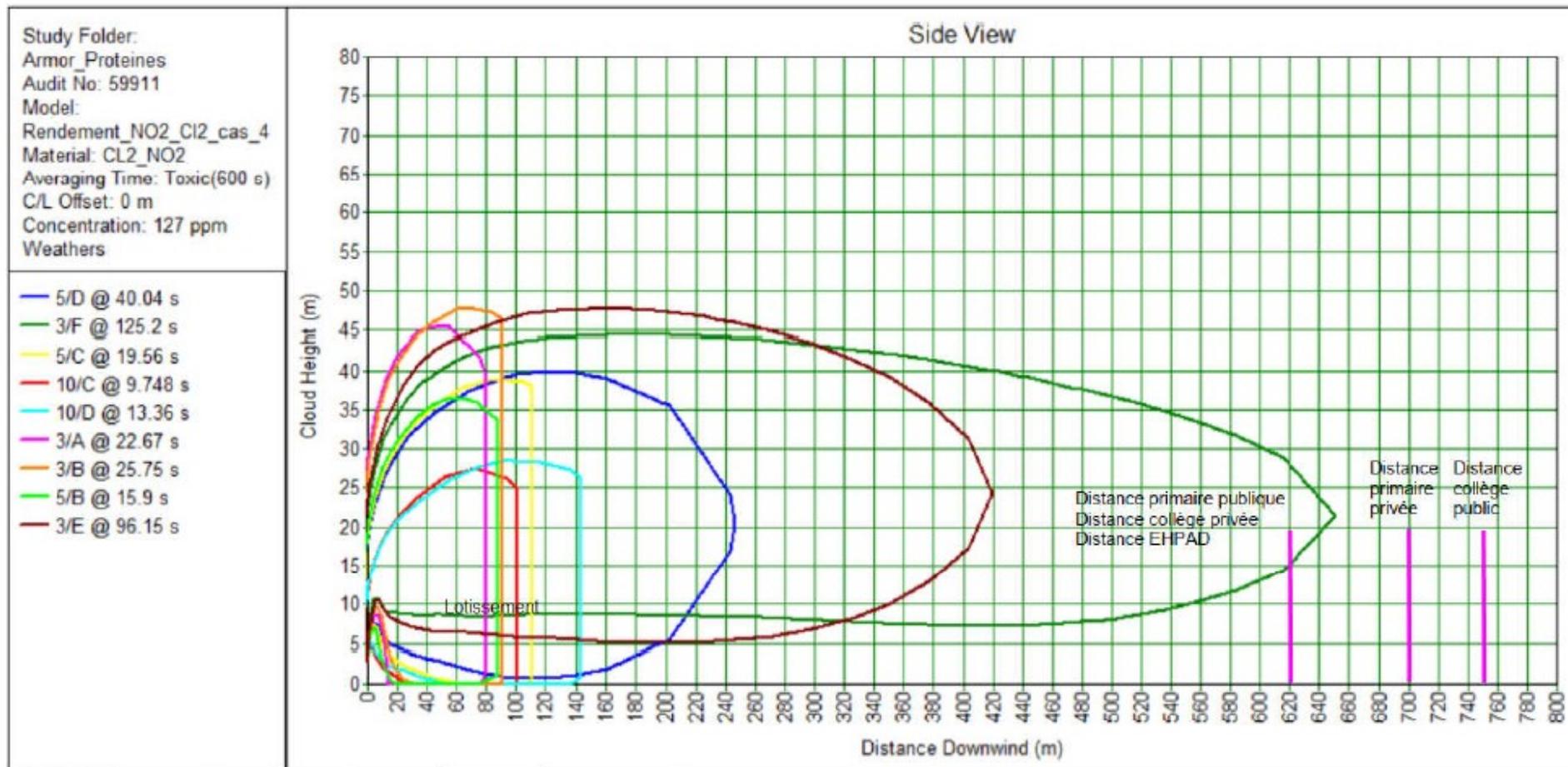
d. Ne pas attendre les conclusions de Grichim pour mettre en place une organisation adaptée...

- Un mélange incompatible lors du dépotage d'un camion citerne vers la cuve à remplir de l'exploitant peut résulter :
 - D'une erreur de livraison par le fournisseur : le produit dans la citerne n'est pas le produit attendu (Aria 55710 – mélange accidentel de produits chimiques dans une laiterie)
 - Ou d'une erreur de raccordement du camion citerne sur une mauvaise cuve (le produit transporté étant celui attendu)
- L'exploitant doit donc mettre en place une organisation adaptée :
 - Tenir à disposition des services de secours un état des stocks et un plan des cuves
 - Former les personnels
 - Séparer les lignes de produits incompatibles
 - Respecter les guides de bonnes pratiques ; notamment celui de l'INRS ed753 « stockages et transfert de produits chimiques dangereux » ; l'AM 4/10/2010 : art. 25 , notamment rétentions associées cuves et aux aires de déchargement..., protections contre les chocs...
 - Mettre en place des procédures de dépotage en lien les transporteurs de produit chimiques...

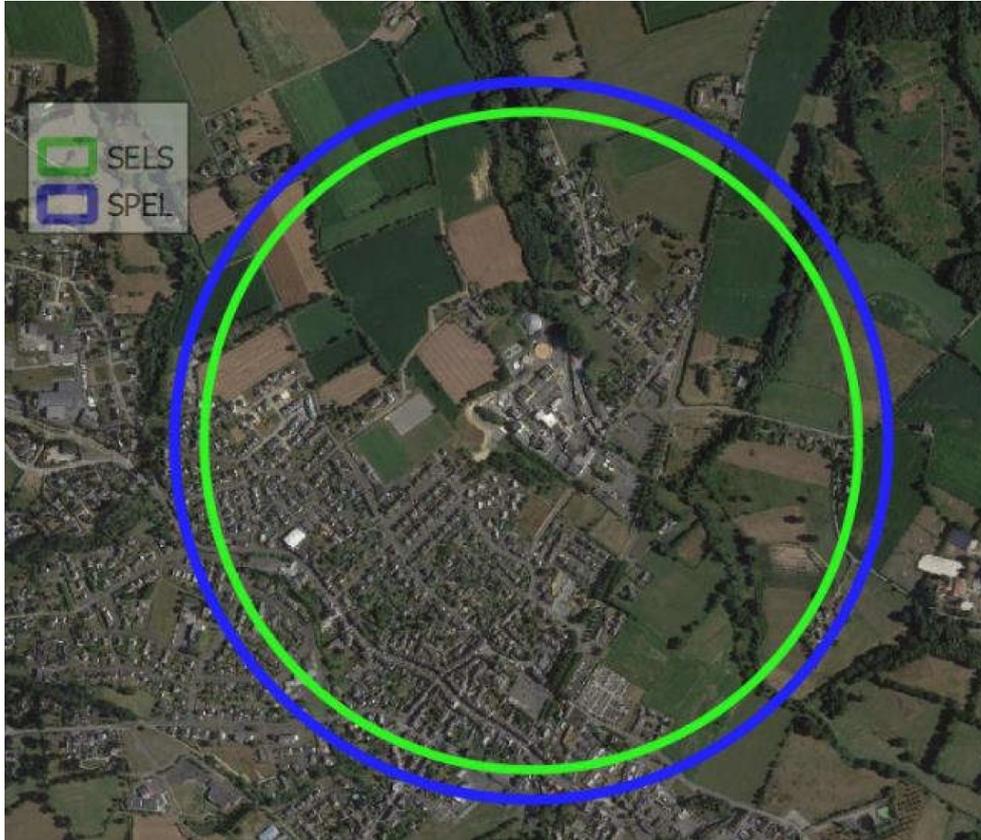
e1. La prise en compte des risques de MI dans les EDD

- Identifier tous les couples de mélanges incompatibles ; possible en rentrant n° CAS des substances sous <https://cameochemicals.noaa.gov/>
- Etudier les scénarios majorants de mélanges incompatibles avec ou sans mesure de maîtrise des risques (circ. du 10/05/2010, p86, § Phénomènes dangereux de fuite de longue durée : [...] tous les scénarios devront être décrits dans les études de danger, et plus spécifiquement ceux concernant la défaillance des différentes mesures de maîtrise des risques mises en place par l'exploitant, qu'elles soient techniques ou basées sur une intervention humaine, dès lors qu'elle est physiquement possible. [...])
- Pour simplifier, le mélange incompatible le plus pénalisant est obtenu avec la plus grande cuve de produit chimique à moitié vide qui sera complétée jusqu'à son niveau maximum par dépotage d'un produit incompatible à partir du camion citerne ; en réalité il faut étudier les proportions nécessaires pour que les 2 produits chimiques incompatibles se combinent de manière optimale ; on appelle ça l'étude de la stoechiométrie des 2 produits incompatibles.
- Modéliser le scénario majorant (forme du nuage sur un **graphique hauteurs/distances** en tenant compte de la topographie des lieux ; et **report des zones d'effets sur une carte type IGN**).

Exemple de graphique hauteurs/distances



Exemple de report des zones d'effets sur une carte type IGN.



Déversement d'une citerne routière (25 t de HNO₃) dans la cuve (de 60 m³) de HCl avec dégagement de gaz toxique : Cl₂ (69%), NO₂ (31%).

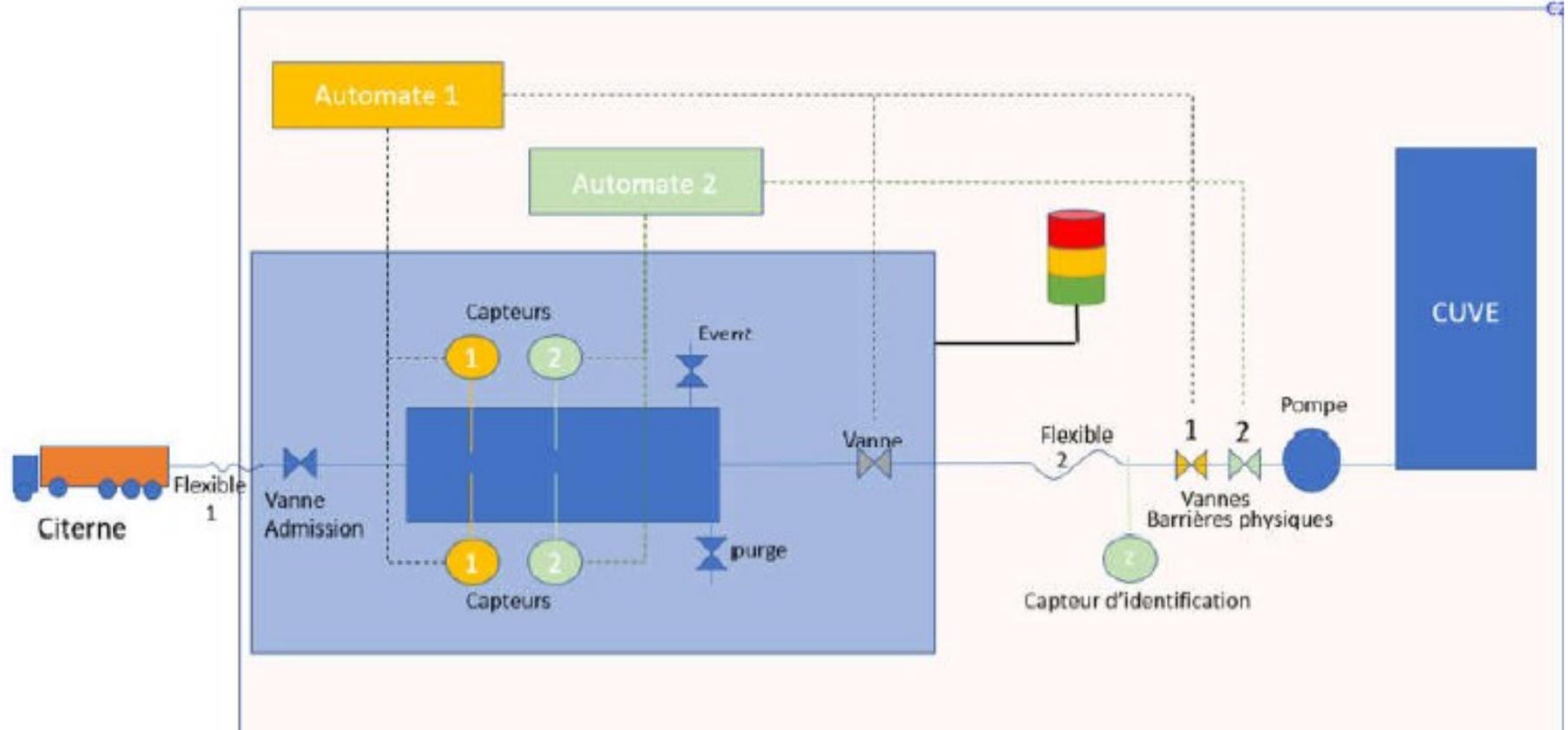
Distances d'effets à hauteur d'homme :

- SELS max (en jaune) = 450 m
- SPEL max (bleu) : 500 m ; La totalité du bourg, dont les ERP sensibles (écoles, collèges, EHPAD...) sont dans les distances d'effet SEL...
- SEI max = 2250 m (non représenté)

e2. La prise en compte des risques de MI dans les EDD

- Il est possible d'exclure le scénario majorant (effets létaux qui sortent du site) au titre de la MU sous réserve que l'industriel vérifie les conditions prévues par la circ. du 10/05/2010, 144 : phénomène classé proba E avec 1 barrière passive ou avec 2 barrières techniques de sécurité, ; mais attention le phénomène majorant peut être retenu au titre d'un éventuel plan de secours (PPI)
- Attention, une barrière technique de sécurité (BTS), sans action humaine, est constituée d'un dispositif de sécurité ou d'un système instrumenté de sécurité qui s'oppose à l'enchaînement d'événements susceptibles d'aboutir à un accident.
- 2 catégories de BTS en MI :
 - Actions en amont du dépotage : plusieurs grandeurs physiques peuvent être mesurées : pH, densité, conductivité, potentiel redox, vitesses du son dans le liquide...
 - Actions pendant le dépotage : capteurs (pression, température...) dans le ciel gazeux de la cuve à remplir : attention en cas de cinétique lente ; par exemple si dépotage d'acide (pH < 1) dans Javel (pH 13), l'émission de Cl₂ débutera quand le pH deviendra faible, une fois que le camion aura fini de dépoter !
 - En attente d'une note de l'Ineris sur les MI accompagnée de points de vigilance sur les BTS .

Exemple d'un skid de dépotage avec 2 BTS



Exemple d'un skid de dépotage avec 2 BTS

- le skid de dépotage a consisté à analyser le "produit contenu dans la citerne à dépoter" aux regards des paramètres attendus dans "la cuve à remplir" (conductivité et/ou densité et/ou pH et/ou redox)
- le camion citerne est raccordé au skid de dépotage via un flexible
- après ouverture de la vanne d'entrée du skid, une petite quantité de produit chimique (en provenance du camion citerne) est envoyée par gravité dans la manchette du skid
- la manchette est équipée de 2 BTS :
 - BTS1 : jeu de capteurs1 (densité, pH, conductivité, Redox), automate1, vanne1 et capteur d'identification unique dédié à la cuve à remplir
 - BTS2 : jeu de capteurs21 (densité, pH, conductivité, Redox), automate2, vanne2 et capteur d'identification unique dédié à la cuve à remplir
- l'automate1 (resp. 2) compare les mesures du jeu de capteurs1 (resp. 2) du produit contenu dans la manchette (conductivité et/ou densité et/ou pH et/ou redox) avec le capteur d'identification du produit contenu dans la cuve à remplir (conductivité et/ou densité et/ou pH et/ou redox) ; si compatibilité, la vanne1 (resp2) en sortie de skid s'ouvre
- Enfin, la pompe de soutirage démarre et le dépotage commence.

Merci de votre attention



Des questions ?

