



**PRÉFET  
DE LA RÉGION  
BRETAGNE**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

# **RÉUNION D'INFORMATION DES BUREAUX D'ÉTUDES ICPE INDUSTRIE**

**31 MAI 2022**

## **LES MÉLANGES INCOMPATIBLES**

# Sommaire

- 1. Les mélanges incompatibles en bref**
- 2. Un exemple d'accident industriel : acide chlorhydrique/Javel**
- 3. Sommes-nous concernés en Bretagne ?**
- 4. Points de vigilance des exploitants**
- 5. Exemples de distances d'effets**
- 6. Le projet Grichim**

# 1-Les mélanges incompatibles en bref (1/2)

## De quoi parle-t-on ?

Un mélange de produits dangereux conduit souvent à un événement grave et brutal, à dynamique rapide (explosion, incendie, rejet dangereux..), aggravé par des projections de missiles et des effets dominos.

Ce risque est d'autant plus pernicieux que le mélange implique généralement des substances « classiques » et très largement utilisées, telles que la **soude**, l'**eau de Javel**, les **acides** (nitrique, chlorhydrique, sulfurique, phosphorique...) et dont les opérateurs « oublient » ou « sous-estiment » le potentiel de danger.



## Accidentologie

Le BARPI a publié une base de donnée des « Accidents liés à des mélanges de produits incompatibles jusqu'au 31/12/2012 » soit 197 accidents en France et 38 accidents à l'étranger.

**Typologie d'évènements :** Le phénomène dangereux le plus fréquent suite à un mélange incompatible est une dispersion toxique.

Principales typologies	Nb d'accidents %	%
Rejet de matières dangereuses	174	89,2 %
Explosion	28	14,4 %
Incendie	21	10,8 %
Accident de transport (TMD)	19	6,7 %

# 1-Les mélanges incompatibles en bref (2/2)

## Accidentologie











### Principales activités concernées :











- L'industrie chimique de base et le secteur pharmaceutique sont tout particulièrement impliqués
- Activités sportives : les piscines ! ICPE non concernées !
- Le recyclage et le traitement des déchets sont également bien représentés. La nature même et la diversité des produits manipulés, parfois plus ou moins bien identifiés, expliquent pour une grande part ce constat.
- Le secteur des IAA
- Le commerce de gros (3,1%) peut également être cité pour les nombreux **dépotages**, transferts et empotages de produits
- Sans oublier le secteur de traitement des EU : et il a des STEP aussi en ICPE !

NAF	Nb d'accidents	%
20 – industries chimiques	26	13,4 %
93 – activités sportives	22	11,3 %
25 -fabrication de produits métalliques	19	9,8 %
38 – collecte et élimination de déchets	15	7,7 %
10 - industries alimentaires	11	5,7 %

## 2-un exemple d'accident industriel HCl/javel

          **ARIA 35830 - 05/10/2007 - ALLEMAGNE - FRANCFORT (FRANKFURT AM MAIN)**

          **46.75 - Commerce de gros de produits chimiques**

          Dans une entreprise de commerce de gros de produits chimiques, un nuage de chlore est généré accidentellement vers 10h30 lors du dépotage d'acide chlorhydrique (HCl) dans un réservoir contenant de l'hypochlorite de sodium (NaClO ou eau de Javel).

Les installations sont en travaux notamment pour une remise en état des stations de remplissage et de livraison. Le poste de chargement / déchargement des citernes dispose d'un point de raccordement unique pour tous les produits chimiques autres que le FeCl<sub>3</sub>. Une pompe permet de transférer les fluides par une canalisation jusqu'à une batterie de connexions / station de remplissage des fûts où un opérateur raccorde la canalisation à la bonne cuve au moyen d'un flexible. C'est à ce niveau que l'opérateur de l'entreprise se trompe de cuve. Constatant son erreur, l'opérateur suspend le transfert, limitant ainsi à 200 kg la quantité de chlore relâchée. L'employé grièvement intoxiqué décèdera 1 mois plus tard.

La police arrête la circulation dans la zone industrielle. La population est confinée pendant 2 h dans un périmètre de 200 mètres ; 54 personnes sont prises en charge par quelques 120 pompiers.

A la suite de cet accident, l'unité est modifiée :

- Installation d'un tuyau de remplissage distinct pour l'hypochlorite de sodium au niveau de la station de livraison des camions-citernes. L'adaptateur a été équipé d'un pas de vis à gauche (détrompeur ?).
- Verrouillage de tous les adaptateurs de l'unité de stockage. La clef correspondant au bon adaptateur est donnée après analyse par le personnel de laboratoire.
  - Étiquetage clair de tous les raccordements.
  - Contrôle de la canalisation d'hypochlorite par une électrode pH.

## 3-Sommes-nous concernés en Bretagne ? (1/2)

**La présence de plusieurs cuves de produits chimiques de grande capacité (20, 50, 80 m<sup>3</sup>) alimentées par dépotage (camion citerne) nous oblige à étudier le risque « majeur » de mélanges incompatibles ; par exemple**

- **javel/acide** et réciproquement, **chlorure ferrique/javel** et réciproquement... : émission de Cl<sub>2</sub>(g), Le dichlore se distingue par sa couleur jaune verdâtre et son odeur particulièrement âcre et suffocante. C'est un gaz extrêmement toxique et irritant pour la peau, les muqueuses oculaires et respiratoire.
- **acide chlorhydrique/acide nitrique** et réciproquement : émission de Cl<sub>2</sub>(g) , NO<sub>2</sub>(g) ; Le dioxyde d'azote se présente comme un gaz brun-rouge toxique suffocant à l'odeur âcre et piquante.
- **acide chlorhydrique/acide sulfurique** : émission de HCl (g) ; Le chlorure d'hydrogène se présente comme un gaz incolore, toxique et hautement corrosif. Dans les conditions ambiantes de température et de pression, c'est un gaz qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité..
- Acide nitrique / soude (ARIA 42866) : explosion, incendie et vapeurs dangereuses à préciser !

**La COB, circ. Du 10 mai 2010, impose d'étudier (modéliser) le scénario majorant avec et sans BTS ; par exemple :**

- dépotage intégral de javel dans la cuve d'acide à moitié remplie ; ce qui génère des distances d'effets très importantes
- la présence d'enjeux dans un rayon proche (plusieurs centaines de mètres) peut engendrer une gravité catastrophique

**La présence d'une seule cuve de produits chimiques alimentée par dépotage (camion citerne) nous oblige également à étudier le risque de mélanges incompatibles : car l'erreur de livraison existe !**

- ARIA 55710, 29/06/2020, FRANCE - 55 - BRAS-SUR-MEU

# ARIA N° 55710 - 29/06/2020 - FRANCE - 55 – BRAS-SUR-MEUSE

## Mélange accidentel de produits chimiques dans une laiterie

A 9h35, lors d'une livraison dans une laiterie, une explosion se produit dans une cuve d'acide nitrique. Le chauffeur, d'origine étrangère et comprenant mal le français, arrive sur le site avec un chargement de **thiosulfate d'ammonium** destiné en réalité à l'entreprise voisine. Il se trompe d'entrée, rentre dans la laiterie et est accueilli par un opérateur qui attendait une livraison d'**acide nitrique**. Ce dernier ne vérifie pas le bordereau indiquant la nature du produit et part enfile ses EPI après avoir indiqué l'emplacement du poste de dépotage d'acide nitrique au chauffeur. L'opération doit se dérouler en binôme, mais il n'attend pas le retour de l'opérateur pour brancher son camion et démarrer le dépotage. Au bout de quelques secondes, une réaction violente et très exothermique se produit entre le thiosulfate et l'acide nitrique à 53 %. Le trou d'homme de la cuve est éjecté. Le chauffeur ferme la vanne de dépotage et s'enfuit. Un nuage gazeux important de couleur rouille (vapeurs nitreuses) se dégage. Le personnel du site et l'entreprise voisine est évacué. Cinq personnes sont envoyées à l'hôpital. La voie navigable située à proximité et la départementale voisine sont coupées. Les pompiers, arrivés sur site à 9h45, refroidissent la cuve avec 2 lances. Les eaux d'extinction sont dirigées vers la bêche à eaux de l'usine. Vers 12 h, les pompiers manipulent la vanne de pied de cuve pour la fermer, mais la présence probable de résidus des 2 produits engendre une nouvelle explosion projetant la vanne à plus de 20 m...

A la suite de l'événement, l'exploitant prend les mesures suivantes :

- mise en place d'un double contrôle avec visa sur le document d'enregistrement ;
- mise en place de cadenas pour éviter une ouverture des vannes par le chauffeur ;
- ajout d'affichages supplémentaires pour l'identification des produits au niveau des vannes ;
- ajout d'un emplacement de manche à air sur la tour de l'entreprise voisine et déplacement de la manche à air de la laiterie sur la tour de l'évaporateur ;
- audit des procédures de réception des produits chimiques et rappel auprès du personnel des règles de sécurité, notamment en matière de réception de produits chimiques.
- des arrêtés préfectoraux de mise en demeure et de prescriptions complémentaires sont notifiés à l'exploitant dans le but de renforcer les mesures organisationnelles.

## 3-Sommes-nous concernés en Bretagne (2/2)

Selon la base de données ARIA précitée, l'erreur de dépotage est avant tout liée à une faiblesse de l'organisation encadrant ces opérations. On peut ainsi constater :

- un faible encadrement du chauffeur effectuant le dépotage,
- une faible rigueur du site dans la mise en place de **procédure de dépotage** et de leur application.
- une méconnaissance des risques.

Le ministère du travail a publié sur son site Internet un **protocole de sécurité pour les opérations de chargement/déchargement des produits chimiques** :

- Ce modèle de protocole prévoit notamment l'analyse d'un échantillon du produit à décharger avec un procédé simple et rapide de type ph mètre afin de vérifier qu'il s'agit du bon produit
- Dans les faits, certains Ets se contentent de prendre connaissance des documents de livraison...
- ...ce qui ne permet pas de détecter une erreur de livraison de produit !





# 4-Points de vigilance des industriels (1/2)

## Identifier les mélanges incompatibles potentiels dans l'entreprise :

- CAMEO Chemicals - Base de données de substances dangereuses (répertoriée sur le site Ineris Primarisk) ; CAMEO Chemicals est une base de données contenant des informations destinés aux interventions d'urgence pour plusieurs milliers de substances chimiques. On y trouve en particulier des informations sur les propriétés physico-chimiques, les dangers pour la santé et pour l'environnement, des recommandations sur l'intervention en cas d'accident, etc. En outre, **le module MyChemicals permet d'identifier des dangers liés à la réactivité des substances chimiques en mélange**. CAMEO Chemicals est disponible en ligne ou en téléchargement.

## Vérifier dans les EDD que le risque liée au mélange de produits incompatibles (et leurs éventuels effets dominos), notamment lors du dépotage ou de la récupération de déchets a bien été pris en compte :

- les distances d'effets ont-elles été modélisées afin de vérifier l'impact éventuels sur des enjeux humains à proximité : habitations, ERP ?
- attention, il faut étudier le scénario majorant : dépotage intégral d'acide chlorhydrique, contenu dans le camion citerne de livraison, dans la plus grande cuve de l'exploitant remplie à moitié d'acide nitrique

**Vérifier l'existence d'une procédure de dépotage** (cf. protocole de sécurité Ministère du travail pour les opérations de chargement/déchargement des produits chimiques) : que fait l'industriel si le camion de livraison arrive et qu'il n'y a pas d'opérateur disponible pour superviser le dépotage ?

**Vérifier la gestion de la formation aux risques chimiques du personnel et des intervenants (chauffeurs, intérimaires...)**



Se connecter



Thématiques	Outils	Base de connaissances	A propos de Primarisk	
-------------	--------	-----------------------	-----------------------	--

Accueil > Biblio

## CAMEO Chemicals - Base de données de substances dangereuses

mar, 05/08/2014 - 11:10 — Primarisk

Titre	CAMEO Chemicals - Base de données de substances dangereuses
Type de publication	Base de données
Année de publication	2014
Organismes auteurs	NOAA, and EPA
URL	<a href="http://cameochemicals.noaa.gov/">http://cameochemicals.noaa.gov/</a>

**Texte complet** CAMEO Chemicals est une base de données contenant des informations destinés aux interventions d'urgence pour plusieurs milliers de substances chimiques. On y trouve en particulier des informations sur les propriétés physico-chimiques, les dangers pour la santé et pour l'environnement, des recommandations sur l'intervention en cas d'accident, etc.  
En outre, le module MyChemicals permet d'identifier des dangers liés à la réactivité des substances chimiques en mélange.  
CAMEO Chemicals est disponible en ligne ou en téléchargement.

[Substances & Matériaux](#) [Réactivité](#) [Bases de données substances](#) [Substances, mélanges, matériaux](#) [Bases de données](#) [Caractéristiques des substances](#)

[Conditions générales d'utilisation](#) | [Mentions légales](#)

Conception INERIS 2014. Tous droits réservés.

[Home](#)

[Help](#)

## Search Chemicals

[New Search](#)

[Modify Search](#)

[Search Results](#)

## MyChemicals

chemicals: 2

[View MyChemicals](#)

[Predict Reactivity](#)

[Mobile Site](#)



## Chemical Reactivity

[What is chemical reactivity and how is it predicted?](#) ▶

[Export Chart](#)

[Print Report](#)

### Compatibility Chart

This chart provides an overview of the reactivity predictions. For more details, click on a cell or scroll down the page.

[How do I read this chart?](#) ▶

	HYDROCHLORIC ACID, SOLUTION
NITRATING ACID, MIXTURE, (WITH > 50% NITRIC ACID)	<p><b>Incompatible</b> ■</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>Corrosive</li> <li>Explosive</li> <li>Flammable</li> <li>Generates gas</li> <li>Generates heat</li> <li>Intense or explosive reaction</li> <li>Toxic</li> </ul>

### ⚠ Reactivity Alerts

[HYDROCHLORIC ACID, SOLUTION](#)

- Known Catalytic Activity

[NITRATING ACID, MIXTURE, \(WITH > 50% NITRIC ACID\)](#)

- Strong Oxidizing Agent

### ⚠ Hazard Predictions

[NITRATING ACID, MIXTURE, \(WITH > 50% NITRIC ACID\)](#) mixed with [HYDROCHLORIC ACID, SOLUTION](#)

<https://cameochemicals.noaa.gov/reactivity>

Exemple : acide chlorhydrique/acide nitrique *(merci google traduction)*

**Mélange incompatible :**

- Corrosif : Les produits de réaction peuvent être corrosifs
- **Explosif** : les produits de réaction peuvent être explosifs ou sensibles aux chocs ou aux frottements
- **Inflammable** : les produits de réaction peuvent être inflammables
- Génère du gaz : La réaction libère des produits gazeux et peut provoquer une pressurisation
- **Génère de la chaleur** : Réaction exothermique à température ambiante *(attention aux cuves PEHD)*
- **Réaction intense ou explosive** : La réaction peut être particulièrement intense, violente ou explosive
- **Toxique** : Les produits de réaction peuvent être toxiques
- Peut produire les gaz suivants : Vapeurs acides, **Chlore**, **Chlorure d'hydrogène**, Halogénure d'hydrogène, Azote, **Oxydes d'azote**, Gaz halogène, Oxydes d'halogène

## 4-Points de vigilance des industriels (2/2)

**Vérifier l'ergonomie du procédé ou des installations** : les lignes de produits incompatibles sont -elles « clairement » séparées ?

**Vérifier l'organisation des rétentions et des stockages avec des séparations nettes des produits incompatibles horizontalement et verticalement**

**Vérifier la mise à disposition des fds aux personnes susceptibles de manipuler des produits**

**Vérifier que les produits sont correctement identifiés avec la nature du produit, les pictogrammes de danger**

**Afficher les règles de compatibilité entre produits (zones de stockage, dépotage...)**

## 5-Exemple de scénarios majorants

Produit dépoté	Produit stocké	Cl2 Produit	NO2 produit	Temps dépotage	SEI	SEL
Acide chlorhydrique 33 % (6,8 t)	Javel (28 t)	4,4 t 4,45 kg/s		17 mn	1705 m	375 m
Acide chlorhydrique 33 % (15,8 t)	Acide nitrique 58 % (15,6 t)	5,1 t 2,23 kg/s	6,6 t 2,89 kg/s	38 mn	1640 m	700 m
				Interruption après 2 mn	925 m	425 m

Scénarios exclus pour la maîtrise de l'urbanisation car mise en place de 2 BTS

Mais scénarios retenus pour le plan particulier d'intervention (PPI) qui sera établi par la préfecture.

# 6-Le projet Grichim

**Le projet Grichim, lancé initialement en 2018, consiste à étudier les risques liés à des mélanges entre acide chlorhydrique/eau de javel, cas le plus courant ; l'étude va être élargie à d'autres couples de produits notamment acides/acides**

**L'Ineris prévoit une série d'expérimentations en laboratoire ; l'objectif est de se rapprocher des industriels pour faire des essais à grande échelle (environ 100 l de produit en réaction équivalente) prévus à partir de fin septembre 2022**

**Les essais permettront également d'identifier les réactions lentes ou rapides en fonction des couples de produits**

**Essais financés par les industriels : 400 k€ max**

**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 études de dangers, pour le 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 :**

- la qté de gaz émis (par exemple Cl<sub>2</sub>) est très souvent inférieure à la qté théorique : - 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 23 % (respectivement 60 %) ; 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...**