

(ID Modèle = 454913)

Ineris - 212026 - 2769255 - v4.0

19/12/2025

Synthèse des bonnes pratiques et barrières de sécurité en prévention des mélanges incompatibles lors d'erreurs de dépotage

PRÉAMBULE

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

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

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

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

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

Rédaction : CARON Caroline - VILLEMUR CLAIRE; KUKUCZKA PATRICIA; EL BOUSTANI MARGUERITA

Vérification : LIM THIEBOT SAMANTHA; SARRIQUET AURORE

Approbation : Document approuvé le 19/12/2025 par BOUET REMY

Table des matières

1	Acronymes.....	5
2	Introduction	6
3	Rappel de la problématique d'incompatibilité chimique.....	7
3.1	Une définition et le périmètre du document.....	7
3.2	Un exemple d'accident	7
3.3	Les causes	8
4	Présentation générale d'une démarche de prévention des risques, des bonnes pratiques et barrières de sécurité intervenant en prévention des accidents liés aux mélanges incompatibles	10
4.1	Scénario conduisant au mélange incompatible	10
4.2	La démarche de maîtrise des risques des mélanges incompatibles	10
4.3	Des bonnes pratiques pour les temps forts de la maîtrise des accidents liés aux mélanges incompatibles lors du déchargement.....	11
4.4	Processus méthodologiques de gestion des risques d'incompatibilité au déchargement	
	15	
4.5	Des bonnes pratiques ... aux barrières et MMR et la question de la probabilité de l'accident	15
4.5.1	Introduction.....	15
4.5.2	L'estimation de la probabilité des accidents majeurs	15
4.5.3	Barrières / MMR et points de vigilance pour justifier de leur performance	18
5	Le développement des éléments de barrières de sécurité.....	24
5.1	Analyseurs sur la ligne de dépôtage	24
5.1.1	Analyse du pH	25
5.1.2	Analyse de la conductivité	28
5.1.3	Spectroscopie Raman	30
5.1.4	Autres méthodes	30
5.2	Bac de prémélange	31
5.3	Mesures dans le réservoir	32
5.3.1	Mesure de la température	33
5.3.2	Mesure de la pression	33
5.3.3	Détection gaz.....	34
6	Conclusion	35
7	Références	36

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

Institut national de l'environnement industriel et des risques, **Synthèse des bonnes pratiques et barrières de sécurité en prévention des mélanges incompatibles lors d'erreurs de dépotage**, Verneuil-en-Halatte : Ineris - 212026 - v4.019/12/2025.

Mots-clés :

Mélanges incompatibles.

1 Acronymes

ARIA	Analyse, Recherche et Information sur les Accidents
BARPI	Bureau d'Analyse des Risques et Pollutions Industriels
CCPS	Center for Chemical Process Safety
CRAM	Caisse Régionale d'Assurance Maladie
EDD	Etude de Dangers
ERC	Evènement Redouté Central
FRED	Failure Rate and Event Data
GRICHim	Gestion du Risque d'Incompatibilités Chimiques lors des opérations de dépotage
HSE	Health and Safety Executive
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
IR	Infra Rouge
MMR	Mesure de Maîtrise des Risques
PFA	PerFluoroAlkoxy
PEEK	PolyEtherEtherCétone
pH	Potentiel Hydrogène
REDOX	Oxydo réducteur
REX	Retour d'EXpérience
UFCC	Union Française du Commerce Chimique
UV	Ultra Violet

2 Introduction

Les transferts de produits chimiques entre réservoirs fixes ou mobiles, notamment lors des opérations de dépotage, peuvent être à l'origine de mélanges de produits incompatibles pouvant conduire à des accidents majeurs. Cela est illustré par un événement ayant eu lieu en Allemagne le 5 octobre 2007 où le dépotage accidentel d'acide chlorhydrique dans un réservoir contenant de l'hypochlorite de sodium a conduit à la formation d'un nuage de chlore, a causé la mort de l'opérateur en charge du transfert et au confinement de la population pendant 2h dans un périmètre de 200 m. [1].

La fiche du BARPI sur les mélanges de produits incompatibles [1] met en lumière que le phénomène dangereux le plus fréquent est celui de la dispersion toxique et souligne l'importance d'une démarche globale de maîtrise des risques passant notamment par la mise en œuvre de mesures techniques, humaines et organisationnelles spécifiques pour les opérations de dépotage.

Depuis 2017, l'Ineris a engagé des travaux sur la façon de mieux prendre en considération les risques associés à la mise en contact de produits incompatibles source potentielle de dommages pour les personnes, les biens et l'environnement. Ces travaux ont notamment donné lieu à la rédaction d'une fiche d'analyse des risques majeurs relative aux opérations de dépotage qui fait état des bonnes pratiques mises en place sur les sites industriels. Par ailleurs, le projet GRICHIM lancé en 2024 et réalisé dans le cadre d'un partenariat de l'Ineris avec l'UFCC et EDF vise à améliorer les connaissances physiques et la modélisation du terme source gazeux pour des situations de mélange liquide-liquide consécutives à une erreur de dépotage et à développer un outil de modélisation de ce phénomène afin d'estimer de manière plus pertinente les distances d'effets et les conséquences potentielles de mélanges incompatibles.

Ce rapport a pour objectif de présenter les connaissances acquises et en cours d'acquisition sur les mélanges incompatibles ainsi qu'une synthèse des bonnes pratiques et des barrières de sécurité observées et mises en place sur les sites industriels de manière à prévenir l'occurrence ou limiter les conséquences associées aux scénarios d'incompatibilité chimique lors des opérations de dépotage.

Le chapitre 3 définit et présente la problématique générale relative aux incompatibilités chimiques au travers d'un accident survenu aux Etats-Unis largement documenté dans un rapport du Chemical Safety Board. Cette analyse est complétée par une analyse du retour d'expérience axée sur les causes des accidents recensés dans la base ARIA.

Le chapitre 4 propose, à partir d'un nœud papillon générique, une revue des bonnes pratiques de prévention et des points de vigilance.

Le chapitre 5 traite des principales barrières techniques de sécurité observées sur les sites industriels, qu'elles soient récentes ou en cours de développement et qui utilisent des moyens de sélection ou discrimination spécifiques. La pertinence et l'efficacité des moyens de détection mis en jeu sont discutés.

3 Rappel de la problématique d'incompatibilité chimique

3.1 Une définition et le périmètre du document

On parle d'« incompatibilité chimique » entre deux produits, ou plus, lorsque leur mise en contact conduit à la survenue d'une réaction chimique, qui est susceptible de générer un phénomène de corrosion accélérée, un incendie, une libération d'énergie avec montée en pression, une explosion ou la dispersion d'un nuage toxique. Une réaction est qualifiée de « dangereuse » si elle est susceptible de générer un phénomène dangereux.

Le scénario de mélange incompatible fait suite au déchargement accidentel d'une substance dangereuse A (contenue dans un véhicule de transport) dans un réservoir, chez l'industriel, contenant une substance dangereuse B différente de la substance A et réagissant avec celle-ci. La réaction peut être exothermique et produire un dégagement gazeux faisant monter la pression dans la capacité. Les conséquences possibles sont alors le dégagement d'un nuage plus ou moins toxique mais également des montées en pression ou température pouvant conduire à l'éclatement de la capacité.

D'autres situations d'incompatibilités de mélanges peuvent survenir lors d'opérations de transfert ou de transvasement de produits chimiques chez l'industriel. Par exemple, soutirage accidentel dans un réservoir vers une capacité où sont mélangées plusieurs substances incompatibles. Mais ces situations sont exclues du présent document. De même, ce document ne traite pas des opérations de chargement de camions. En effet, les situations accidentielles et les mesures de sécurité associées peuvent être différentes.

3.2 Un exemple d'accident

Le CCPS (Center for Chemical Process Safety) relate un cas de mélange incompatible dans sa fiche du mois de mai 2023 : « *Le 21 octobre 2016, deux produits chimiques incompatibles ont été accidentellement mélangés à l'installation de MGPI Processing, Inc. (MGPI) à Atchison, au Kansas. L'incident s'est produit lors d'une livraison d'acide sulfurique vers le parc de stockage de l'installation de MGPI. Le chauffeur du camion a connecté le flexible au raccord du réservoir d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Ces deux substances ne sont pas compatibles, et le mélange d'acide sulfurique avec l'hypochlorite de sodium a généré un nuage contenant du chlore et d'autres composés.*

Le nuage a impacté les employés du site et de la communauté environnante. Plus de 140 personnes, dont des riverains, des employés de MGPI et le chauffeur, ont reçu une surveillance médicale. L'un des employés de MGPI ainsi que cinq riverains ont dû être hospitalisés suite à cette exposition.

Plusieurs facteurs ont conduit à cet accident :

- Un mauvais étiquetage des points de connexion pour les différents produits chimiques.
(Les marquages de la Figure 1 n'étaient pas présents au moment de l'accident, mais ont été ajoutés à la photo pour plus de clarté.).
- Un mauvais système de communication pour le bon point de connexion entre l'entreprise et le chauffeur.
- Absence de vérification de la connexion de la part de l'opérateur avant d'autoriser le transfert de l'acide.
- Erreurs et incohérences dans la procédure de transfert et mauvaise compréhension de cette procédure par les opérateurs. ».

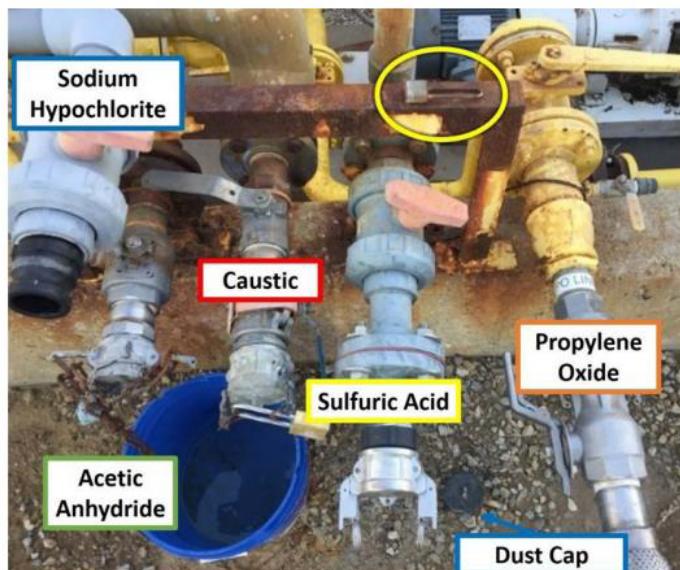


Figure 1 : Connexions aux réservoirs de produits chimiques à MGPI. Cadenas de la ligne acide sulfurique (encerclé) déposé sur le cadre métallique. Bouchon anti-poussière d'hypochlorite de sodium au sol. (réf. CSB report 2017-01-I-KS).

3.3 Les causes

Une exploitation de l'accidentologie sur la base ARIA du BARPI spécifique au déchargement et aux accidents d'incompatibilité de mélange indique que l'erreur humaine et la défaillance organisationnelle représentent, à elles seules, plus de deux tiers des causes d'accidents de dépotage identifiées.

Il en ressort ainsi que si des erreurs ont pu avoir lieu, cela est souvent dû à un design inadapté ou insuffisant de l'installation (absence d'information sur les cuves, absence de détrompeurs), ou à une chaîne d'erreurs ou d'actions non réalisées (document mal renseigné, non vérification des contenus, etc.).

L'accidentologie relève un cas lié à une erreur survenue chez un fournisseur qui a livré à un industriel un produit non désiré conduisant à une réaction incompatible (15/09/1999, ARIA 17981).

L'analyse des évènements permet de lister les causes principales suivantes :

- La mauvaise conception de la zone de dépotage : absence de bac de rétention, une seule armoire cadenassée pour deux produits incompatibles, armoires cadenassées mais clés identiques pour toutes les armoires, bouches de dépotage de deux produits incompatibles proches, point de raccordement unique ou problème d'étanchéité des canalisations et des vannes.
- L'étiquetage défaillant des bornes ou des bouches de dépotage et des cuves de stockage : étiquetage masqué donc non lisible ou insuffisant pour permettre une identification formelle ou illisible ou absent ou système non uniforme sur le site.

- Les erreurs de branchement ou d'absence de vérification des branchements.
- L'absence de contrôle des documents de livraison.
- La mauvaise compréhension entre le chauffeur et le personnel du site dans le repérage des lieux de dépotage.
- Défaut d'accompagnement du livreur jusqu'au lieu de dépotage.
- La livraison en dehors des heures d'ouverture du site, à la mauvaise date.
- L'absence ou la mauvaise formation des chauffeurs ou du responsable des livraisons.
- L'inexistence ou le non-respect de la procédure de dépotage. Le non-respect des procédures répond en général à des contraintes jugées supérieures (pression de temps / production), ou à des situations multitâches (l'opérateur doit réaliser une ou plusieurs autres actions pendant le dépotage).

REX : Les situations d'accidents rencontrées

L'analyse du retour d'expérience a permis de recenser les situations accidentelles suivantes :

1. Le transporteur arrive sur le site avec un produit non attendu et/ou avec une mauvaise identification. Cela est dû à une erreur chez le fournisseur qui expédie le mauvais produit.
2. Le transporteur arrive sur le site avec le produit attendu mais celui-ci est déposé dans une cuve contenant un produit incompatible. Il s'agit donc d'une erreur de zone de dépotage, de cuve à remplir, de branchement ou d'une erreur sur le contenu de la cuve.

REX : Les phénomènes dangereux

L'analyse des accidents a permis d'identifier les phénomènes dangereux survenus à la suite d'un mélange incompatible. Dans la majorité des cas (90 %), il s'agit d'une dispersion toxique et dans les autres cas, de pollution et/ou surpression.

Des cas de brèche, voire de rupture de la cuve de dépotage, ont été rencontrés du fait de la formation de gaz et de la montée en pression à l'intérieur de la cuve (ARIA 32131, 35738).

Le BARPI a mis en ligne en 2023 son 5^{ème} film pédagogique¹ intitulé « Émanation d'un nuage toxique sans conséquence humaine dans une usine agroalimentaire », nuage émis suite à un mélange incompatible.

Dans l'article « Les mélanges incompatibles: les connaître pour mieux s'en protéger ! », paru dans Face aux risque n°591, avril 2023, le BARPI insiste sur la formation du personnel : « La formation du personnel aux risques, avec l'aide de procédures et consignes fait partie des outils indispensables pour garantir la fiabilité des barrières humaines ».

¹ <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/video/emanation-dun-nuage-toxique-sans-consequence-humaine-dans-une-usine-agroalimentaire/>

4 Présentation générale d'une démarche de prévention des risques, des bonnes pratiques et barrières de sécurité intervenant en prévention des accidents liés aux mélanges incompatibles

4.1 Scénario conduisant au mélange incompatible

La présente note se focalise sur le mélange incompatible lors de la réception d'un camion-citerne sur un site industriel. Le mélange se produit donc dans le réservoir du site.

Deux causes principales menant à ce scénario sont généralement retenues :

- une erreur du fournisseur sur la substance transportée : une erreur de livraison (le produit dans le camion-citerne n'est pas le produit attendu) ;
- une erreur lors de la réception et des procédures d'orientation sur site menant à un déchargement dans le mauvais réservoir : une erreur de destination (le camion-citerne contient le produit attendu mais n'a pas été raccordé au bon réservoir).

4.2 La démarche de maîtrise des risques des mélanges incompatibles

Pour les sites soumis au régime de l'autorisation selon la réglementation des ICPE, les Etudes De Dangers (EDD) doivent étudier les risques de mélanges incompatibles lors du déchargement des camions, dès lors que ce risque est présent.

La démonstration doit développer la maîtrise de ce risque à toutes les étapes de l'EDD :

- Dans les chapitres descriptifs, les produits reçus, stockés, ainsi que les modalités de stockage et de livraison doivent être présentés. Il est attendu également une description des pratiques de prévention des mélanges incompatibles : comment l'exploitant est-il organisé pour éviter un mélange incompatible ? Comment les personnes sont-elles formées et sensibilisées à la problématique, à la lecture notamment des matrices d'incompatibilité ? Quelles sont les procédures qui encadrent l'accueil du camion ? Les points suivants devraient être précisés à ce stade de l'étude, et réfléter la réalité des mesures opérationnelles mises en œuvre :
 - Existence d'un accueil, d'un point de réception identifié, d'une zone d'attente,
 - Existence d'un protocole de sécurité,
 - Présence d'une signalisation jusqu'au point de dépotage,
 - Identification claire de l'aire de dépotage, des cuves, des points de connexions,
 - Présence d'une rétention au niveau de l'aire de dépotage,
 - Rôle des opérateurs du site et interactions définies avec le chauffeur,
 - Mesures de protection des opérateurs dont équipements de protection individuelle,
 - Conditions de branchement des flexibles, analyse des produits, vérifications préalables,
 - Choix des flexibles,
 - Mesures de détection des anomalies et actions prévues.

- Dans le chapitre potentiels de dangers, les dangers des produits et les matrices d'incompatibilités doivent être présentés. En conclusion, doivent être identifiés les couples de produits incompatibles livrés sur le site et les produits susceptibles d'être émis ;
 Chaque couple de mélanges incompatibles (un produit A introduit dans une cuve contenant un produit B, ou l'inverse, c'est-à-dire un produit B introduit dans une cuve contenant un produit A), doit être systématiquement analysé afin de mettre en évidence les conséquences potentielles et leur cinétique (lente ou rapide).
- Dans le chapitre REX, les incidents et accidents internes et cités dans la base ARIA doivent être exploités c'est-à-dire que les scénarios redoutés doivent être identifiés et notamment les causes. Par ailleurs, les mesures prises pour tenir compte de ces enseignements doivent être précisées.
- Dans le chapitre analyse de risques, il est recommandé d'identifier tous les scénarios de formation de mélanges incompatibles et de lister toutes les mesures de maîtrise des risques spécifiques associées. Il est également préconisé d'analyser le respect des bonnes pratiques nationales (INRS, CRAM, UFCC, AFINEGE ...) et de vérifier la conformité des installations de dépotage à l'art. 25 du 4/10/2010 (rétentions, réservoirs, aires de dépotages...).
- Pour l'estimation des distances d'effet, il convient de bien justifier les hypothèses considérées (quantités dépotées, hauteur du rejet) et retenir les scénarios majorants (les plus grands volumes de produits, les réactions sont-elles totales et instantanées lors de la mise en contact, etc.), avec défaillance des mesures de limitation des effets. Pour mémoire, dans la circulaire 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 ».
- Enfin, pour l'estimation de la probabilité du phénomène dangereux de dispersion toxique : l'estimation de la probabilité du phénomène dangereux (PhD) peut être réalisée à partir de la fréquence des Evénements Initiateurs (EI) ou de celle de l'Événement Redouté Central (ERC). Pour mémoire, dans ce rapport, l'ERC considéré est le mélange incompatible lors du dépotage d'un camion-citerne vers un réservoir. Lorsque la cotation à l'EI est retenue, alors les Mesures de Maîtrise des Risques (MMR) de prévention mises en place pourront être valorisées. Lorsque la cotation en probabilité est réalisée depuis l'ERC, seules les mesures de limitation et de protection pourront être valorisées.

4.3 Des bonnes pratiques pour les temps forts de la maîtrise des accidents liés aux mélanges incompatibles lors du déchargement

Le tableau ci-après liste les bonnes pratiques rencontrées pour des moments clés de la prévention :

- Lors de l'accueil du camion sur le site,
- Lors de l'accueil du camion sur la zone de dépotage,
- Lors du raccordement du camion à la borne de la cuve puis du transfert vers la cuve,
- Lors de la survenue et de la gestion de l'accident.

Elles sont issues de la synthèse de différents documents cités dans les références de ce rapport ainsi que d'observations et d'échanges avec des industriels et des inspecteurs.

Ce recensement n'est pas exhaustif et a juste un but illustratif.

Toutes les bonnes pratiques listées dans le tableau suivant ne sont pas systématiquement mises en œuvre sur les sites industriels, en raison des spécificités des sites, de leurs activités et de leur classement ICPE, de la nature et de la quantité des produits livrés, du nombre de livraisons, de la présence d'enjeux dans l'environnement du site, etc. Il est à noter qu'une bonne pratique n'est pas forcément assimilée à une MMR.

Les actions et opérations du site sont menées par des opérateurs et des intervenants externes formés qui appliquent les procédures associées aux opérations clés de dépotage.

Accueil du camion sur le site Bonnes pratiques	Accueil du camion sur la zone de dépotage Bonnes pratiques	Raccordement du camion Bonnes pratiques	Gestion de l'accident Bonnes pratiques
<p>Accueil des camions : Vérification par le réceptionnaire des documents à l'arrivée du camion sur le site</p> <p>Existence d'un protocole de sécurité établi entre l'entreprise d'accueil et l'entreprise de transport (avec identification des risques des opérations, plan du site, localisation des réservoirs, etc.)</p>	<p>Accompagnement du camion sur la zone de dépotage</p> <p>Signalisation claire jusqu'au point de dépotage</p> <p>Aire de dépotage identifiée, dangers des produits identifiés, consignes de sécurité de déchargement affichées</p> <p>Aire de déchargement sur rétention</p>	<p>Aire de dépotage identifiée et consignes de sécurité de déchargement affichées. Identification des produits et des dangers (marquage des lignes et étiquetage clairs et sans ambiguïté)</p> <p>Présence permanente de l'opérateur réceptionniste sur l'aire de dépotage a minima pour la phase de branchement, pour le début et pour la fin de l'opération pour procéder à la déconnexion. Pas de déchargement par le transporteur seul</p> <p>Branchement des flexibles : le chauffeur se charge de brancher le flexible sur la citerne et l'opérateur côté borne d'installation du site</p> <p>Contrôle de l'état des connexions et flexibles</p> <p>Utilisation de détrompeur : en Angleterre et en Allemagne, il est exigé un raccord spécifique pour l'eau de Javel. Aux Etats-Unis, des connexions spécifiques sont attendues (formes uniques (ex : carré pour les acides, hexagone pour les bases), couleur, tailles différentes par produit ou classe de produit à dépoter)</p> <p>Séparation physique (trappes, cages, ...) ou éloignement des lignes de remplissage de produits chimiques. Aux USA, obligation d'éloigner les connexions de produits incompatibles (un minimum de séparation (physique) d'un mètre environ (3 pieds) entre chaque connexion de déchargement ou acides livrés à une zone de déchargement séparée des bases)</p> <p>Vérification avant branchement des capacités de rétention par rapport au volume à livrer pour éviter les débordements. Système de présélection de la cuve de réception, vérification du volume disponible dans la cuve par rapport à la quantité à dépoter</p> <p>Contrôle spécifique du point de dépotage avant connexion par opérateur du site. En Allemagne « principe du double contrôle lors du raccordement de la conduite de remplissage par le conducteur du véhicule et le personnel de l'entreprise ». Aux USA : Interdiction de décharger dans les 20 minutes qui suivent le changement de poste.</p>	<p>Détection, par l'opérateur ou automatique, d'une anomalie (pression, température, niveau, détection gaz, ...) au niveau de la cuve (dans la cuve, sur l'évent, ou en dehors de la cuve) et arrêt du dépotage par l'opérateur.</p> <p>Détection opérateur, mise en œuvre de moyens de secours mobiles et arrosage du nuage toxique</p> <p>Laveur de gaz ou collecte en sortie d'évent et bullage avant rejet à l'atmosphère</p>

		<p>Verrouillage de la borne de dépotage : orifice des tuyauteries de chargement des cuves obturées par des bouchons cadenassés ou encore interlock sur la vanne de distribution vers la cuve, ou verrouillage par cadenas de l'accès aux pompes de dépotage. Aux USA : Lignes de remplissage bouchées et verrouillées avant et après chaque livraison.</p> <p>Analyse du produit (sur place ou en labo) à dépoter (par titrage, réfractométrie, spectroscopie Raman, diffraction, densimétrie, etc.) avant envoi dans la cuve :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Analyse d'échantillon avant le démarrage du dépotage et vérification d'un paramètre (titre, pH, Redox, densité, conductivité, longueur d'onde, etc.) par le laboratoire de l'entreprise ; - Analyseur sur la ligne d'arrivée de produit qui autorise le dépotage après mesure d'un paramètre (pH, Redox, densité, conductivité, longueur d'onde, etc.) ; - Chambre de prémélange pour mise en contact entre le produit à dépoter et celui contenu dans la cuve. Chambre équipée d'un arrêt automatique du dépotage. <p>Autres principes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Processus de validation du produit à dépoter de type « workflow » : organisation cadencée en étapes dont l'enchaînement est soumis à la validation par un dispositif technique qui a pour mission de vérifier que la substance présentée pour l'opération de dépotage est compatible ; - Vérification que la cuve de réception est préalablement vide, avant remplissage ; - Limitation du débit de remplissage de la cuve pendant une première phase d'injection, vérification de l'absence de réaction incompatible. Puis remplissage normal. <p>Démarrage de l'opération de dépotage par l'industriel et surveillance conjointe du déchargement par l'industriel et le chauffeur</p>	
--	--	---	--

Tableau 1 : Bonnes pratiques pour la prévention des accidents liés aux mélanges incompatibles lors du déchargement

4.4 Processus méthodologiques de gestion des risques d'incompatibilité au déchargeement

L'exploitation du retour d'expérience, l'analyse de documents et les échanges avec plusieurs industriels ou fabricants de cuves indiquent que la démarche de maîtrise des risques d'incompatibilité lors des déchargements nécessite un socle minimum de bonnes pratiques.

Ce socle des bonnes pratiques repose sur :

- La formation des intervenants aux risques chimiques et aux mélanges incompatibles,
- Une identification claire des mélanges incompatibles possibles sur le site (par le biais d'une matrice des incompatibilités chimiques),
- Une procédure d'accueil et de réception des camions, afin d'examiner les documents du transporteur et vérifier qu'ils correspondent au produit attendu,
- Une procédure de réception au droit des cuves et de connexion du camion,
- Un repérage visible et clair des produits contenus et des dangers sur les réservoirs, sur les points de connexions et tuyauteries / détrompeurs,
- Dans le cas de connexions très proches l'une de l'autre (moins d'un mètre) : trappes d'accès aux connexions ou système de verrouillage spécifique,
- Une connexion et lancement du dépotage par l'opérateur du site,
- La conformité des installations à la réglementation,
- La présence permanente d'un opérateur du site pendant toutes les étapes : cette présence est indispensable à la maîtrise de toutes les opérations de dépotage,
- Une procédure encadrant la mise à l'arrêt en cas de détection d'une anomalie lors du dépotage.

4.5 Des bonnes pratiques ... aux barrières et MMR et la question de la probabilité de l'accident

4.5.1 Introduction

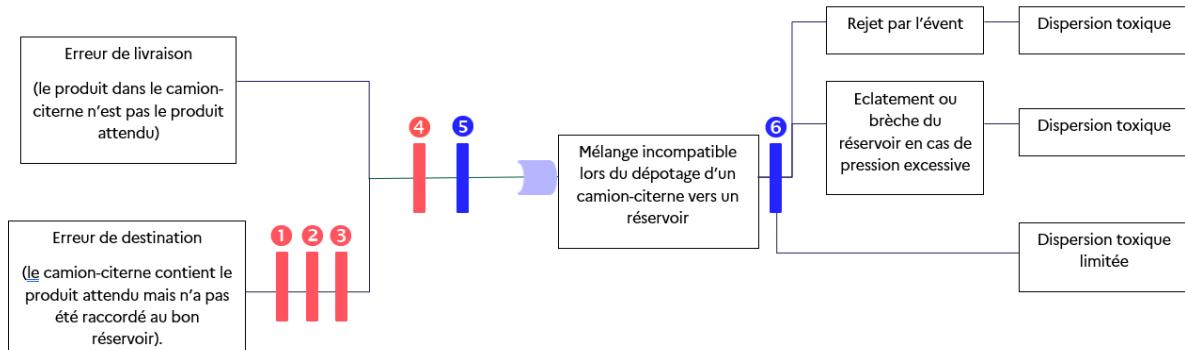
Le choix de valoriser telle ou telle bonne pratique en barrière de sécurité va différer d'un établissement à un autre, en fonction de la réalité du terrain et des pratiques d'une part, et également du niveau de sécurité recherché au regard des résultats de l'analyse de risques. En effet, il est rappelé un extrait de l'article L181-25 du Code de l'environnement : « *Le contenu de l'étude de dangers doit être en relation avec l'importance des risques engendrés par l'installation, compte tenu de son environnement et de la vulnérabilité des intérêts mentionnés à l'article L. 181-3* ».

Dans tous les cas, pour que ces bonnes pratiques soient considérées comme des barrières de sécurité, voire des MMR (selon les définitions de l'arrêté du 4 octobre 2010), elles doivent remplir des fonctions de sécurité et répondre aux critères de performance des référentiels Oméga 10 et 20, en réponse à l'arrêté du 29 septembre 2005 et l'arrêté du 4 octobre 2010 modifié.

4.5.2 L'estimation de la probabilité des accidents majeurs

Plusieurs méthodes sont possibles pour estimer la probabilité de créer un mélange incompatible lors d'une opération de dépotage. Celle-ci peut être déduite de la fréquence des événements initiateurs, ou déterminée directement au niveau de l'événement redouté central « Mélange incompatible lors du dépotage » par l'utilisation de bases de données.

Un exemple de nœud papillon est proposé ci-dessous, il reprend les deux principales causes (EI) et propose des exemples de barrières valorisables. Ce nœud papillon est à adapter à chaque site et opération de dépotage :



- ① Contrôle de l'orientation sur le site du camion depuis l'entrée jusqu'à la zone/ point de raccordement
- ② Contrôle documentaire / des marquages pour vérifier l'adéquation entre le contenu du camion et le point de raccordement / zone de dépotage
- ③ Clé de dépotage (détrompeur, clé de cadenas, bras de vannes, cadenas informatique, etc...) à remettre par une entité tierce de l'opérateur sur site
- ④ Analyse de l'échantillon et autorisation de continuer la procédure si le résultat d'analyse est correct
- ⑤ Analyse en ligne ou bac de prémélange
- ⑥ Détection d'une anomalie et arrêt du dépotage

Figure 2 : Exemple du nœud papillon « mélange incompatible lors du dépotage »

Sur ce nœud papillon, les barrières en rouge correspondent aux barrières humaines et celles en bleu correspondent aux barrières potentiellement techniques.

Ces barrières sont davantage décrites dans le chapitre 4.5.3. de ce rapport.

4.5.2.1 Estimation de la probabilité depuis les évènements initiateurs

Les données nécessaires pour estimer la probabilité des accidents associés au phénomène dangereux de dispersion toxique sont donc :

- La fréquence de l'EI « erreur de livraison »,
- La fréquence de l'EI « erreur de destination »,
- Les NC des MMR valorisées.

L'erreur de produit transporté a une fréquence très faible par rapport à celle de l'erreur de destination. La faiblesse de la valeur est renforcée par un REX de la base ARIA qui témoigne en effet que les mélanges incompatibles sont principalement dus à des erreurs lors du branchement. Une réflexion pourrait être menée sur la valorisation de mesures spécifiques sur ce scénario d'erreur de produit transporté, et par exemple :

- Vérification de l'étiquetage et conformité avec le produit commandé,
- Vérification par le réceptionnaire des documents à l'arrivée du camion sur le site,
- Analyse d'échantillon à l'arrivée sur le site avant orientation du camion vers la zone de dépotage.

Le chemin critique conduisant à la probabilité de l'accident est donc porté par l'EI « erreur de destination ». Par exemple, pour celle-ci, l'Oméga 24 : Rapport Final N° DRA-18-171229-00933A - Probabilité dans les études de sécurité et études de dangers, 23/04/2018 donne des éléments utiles. Ce rapport cite en effet les valeurs suivantes, elles-mêmes extraites de l'annexe F de la norme NF-EN 61511-3 pour estimer la probabilité moyenne de défaillance à la demande (PFD) pour certaines tâches spécifiques.

Il est important de noter que ces valeurs de fréquence d'erreur humaine sont à multiplier par le nombre d'opérations réalisées :

- Action d'un homme entraîné et sans stress : 10^{-2} à 10^{-4} ,
- Réponse d'un opérateur à une alarme : 10^{-1} ,
- Action d'un homme stressé : 0,5 à 1.

L'Ineris recommande donc de justifier des critères « opération simple », « sans stress », etc. Ces éléments de justification permettront de valoriser des actions / bonnes pratiques déjà mises en œuvre sur le site et justifieront mieux que la donnée choisie est valable dans le contexte de l'EDD.

Les NC des MMR sont traités dans un chapitre spécifique de ce rapport.

4.5.2.2 Estimation de la probabilité depuis les ERC

L'estimation de la probabilité de l'accident depuis la fréquence de l'ERC nécessite l'utilisation de bases de données.

Selon l'Ineris, la seule base de données publiques traitant du cas des mélanges incompatibles est celle du Health and Safety Executive HSE (FRED, Failure Rate and Event Data).

Le document du HSE fournit la fréquence de survenue d'un accident lié à un mélange de produits incompatibles lors d'une opération de dépotage en fonction du niveau de maîtrise de risque mis en place sur le site industriel présentée dans le tableau suivant.

« Type de site »	Taux de défaillance par dépotage
« Moyenne basse »	6×10^{-6}
« Moyenne »	1×10^{-7}
« Moyenne haute »	5×10^{-8}

Les 3 niveaux de maîtrise du risque sont repris ci-dessous (et traduits de l'anglais) :

- « *Moyenne basse*² : La procédure pour accueillir et dépoter un camion-citerne sur le site n'est pas bien encadrée. Les lignes de connexions aux cuves pour le déchargement ne sont pas verrouillées, espacées et correctement identifiées. Des systèmes de détrompeurs sont parfois utilisés.
- *Moyenne : La procédure pour accueillir et dépoter un camion-citerne sur le site est bien rédigée. Les lignes de connexions aux cuves pour le déchargement sont verrouillées et correctement identifiées. Des systèmes de détrompeurs sont toujours utilisés.*
- *Moyenne haute*³ : La procédure pour accueillir et dépoter un camion-citerne sur le site est bien rédigée. De plus, il est évident que le site met en place des actions pour maximiser et augmenter la sécurité de cette opération. Les lignes de connexions aux cuves pour le déchargement sont verrouillées et les clés sont contrôlées. Les lignes sont espacées et correctement identifiées. Des systèmes de détrompeurs sont toujours utilisés ».

² Autrement dit « en-dessous de la moyenne »

³ Autrement dit « au-dessus de la moyenne »

Pour que ces données puissent être utilisées et réinjectées dans le nœud papillon, il convient de vérifier le niveau de maîtrise de risque de l'installation (« type de site ») et de vérifier que les barrières 1, 2 et 3 sont mises en œuvre. Ceci permet d'estimer la performance du nouvel évènement en amont des MMR 4, 5 et 6. Par souci de correspondance avec la base de données anglaise, cet évènement est intitulé « Dépotage défaillant ».

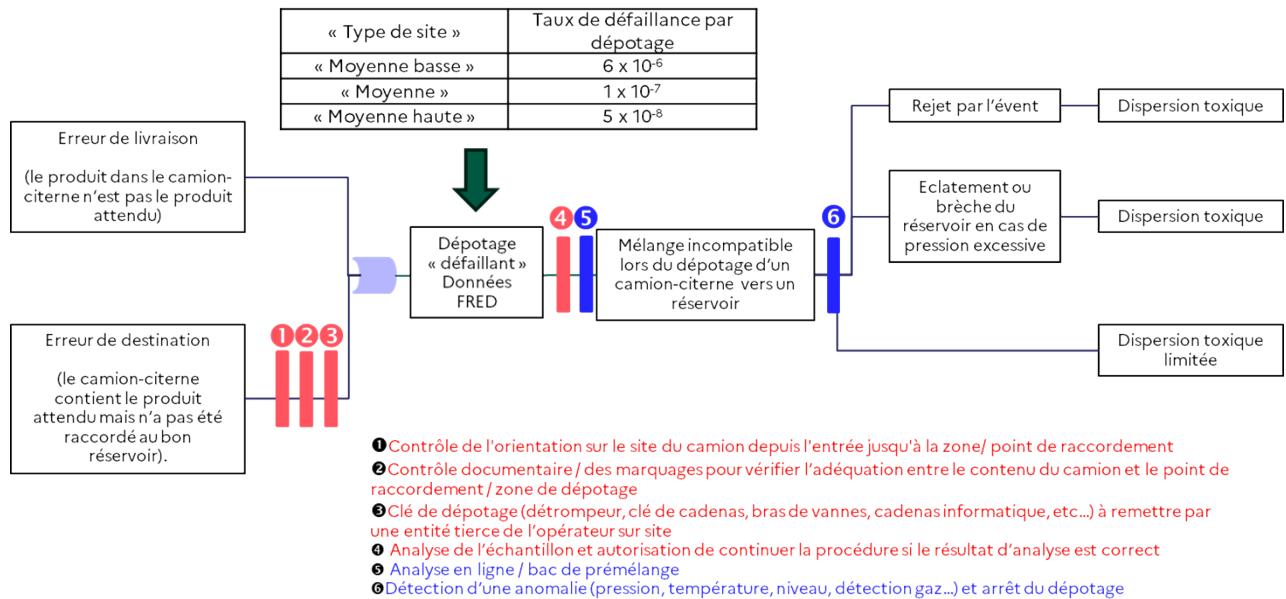


Figure 3 : Exemple du nœud papillon « mélange incompatible lors du dépotage » avec cotation de la base de données FRED

Sur ce nœud papillon, les barrières en rouge correspondent aux barrières humaines et celles en bleu correspondent aux barrières potentiellement techniques.

Cet exemple de nœud papillon, proposant deux barrières techniques, est généralement utilisé par les établissements SEVESO seuil haut afin d'appliquer le filtre PPRT issu de la circulaire du 10 mai 2010. Pour les sites non SEVESO seuil haut, deux barrières équivalentes (de même performance) à composante humaine (mixte ou 100% humaine) pourraient être valorisées.

Les barrières en amont de l'ERC et les MMR en aval sont détaillées dans le chapitre suivant.

4.5.3 Barrières / MMR et points de vigilance pour justifier de leur performance

Le tableau ci-dessous décline, pour chaque barrière, les points clés à prendre en considération afin d'évaluer correctement les critères permettant de justifier leur performance. Dans le cadre d'une EDD, ces justifications devront être étayées.

Ce tableau est directement issu de la fiche d'analyse des risques majeurs liés aux mélanges de produits ou substances incompatibles lors des opérations de dépotage de camion-citerne dans un réservoir (Réf. : INERIS – 230607 – 2823931 v1).

Les cases en rouge correspondent aux barrières humaines et les cases en bleu correspondent aux barrières techniques.

N°	Intitulé	Fonctions de sécurité	Points de vigilance pour justifier de la performance
1	Contrôle de l'orientation sur le site du camion depuis l'entrée jusqu'à la zone de dépotage / point de raccordement.	Prévenir l'erreur d'orientation du camion sur site (erreur du conducteur ou information erronée donnée lors de la réception sur site)	<p>Cette barrière est une barrière humaine réalisant une tâche de vérification (barrière de pré-dérive au sens de la fiche n°7 de la circulaire du 10 mai 2010).</p> <p>Elle est composée des trois éléments suivants qui sont nécessaires à prendre en compte dans l'évaluation de son niveau de confiance :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Obtention de l'information : présence d'un bon de commande, d'une étiquette, d'une pesée du camion, des plaques de signalisation, etc ; - Diagnostic et choix de l'action : comparaison des informations sur les produits livrés avec le point de dépotage ; - Accompagnement ou guidage du camion jusqu'à la zone de dépotage. <p><u>Vigilance sur le critère « Indépendance » :</u></p> <p>Indépendance entre le guidage et le contrôle documentaire au droit du point de dépotage. (Justifier par la présence d'une personne du site avec le chauffeur).</p> <p><u>Vigilance sur les autres critères de performance :</u></p> <p>Les points suivants doivent être vérifiés pour valoriser cette barrière :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nécessité de vérifier la totalité des camions ; - Personnel formé à la lecture des étiquetages ; - Absence de pression temporelle pour réaliser l'action au regard des multiples tâches que le personnel du site doit effectuer au poste de réception.
2	Contrôle documentaire/ des marquages pour vérifier l'adéquation entre le contenu du camion et le point de raccordement / zone de dépotage.	Vérifier la cohérence entre les documents et les marquages (vérification des codes ONU, vérification de l'étiquetage du produit transporté avec celui de la cuve, plaque d'immatriculation, etc.) et la bonne borne de dépotage (lecture du numéro de cuve, du nom du produit...).	<p>Cette barrière est une barrière humaine réalisant une tâche de vérification (barrière de pré-dérive au sens de la fiche n°7 de la circulaire du 10 mai 2010).</p> <p>Ces actions sont réalisées par un opérateur du site formé aux risques des opérations de dépotage.</p> <p>Elle est composée des trois éléments suivants qui sont nécessaires à prendre en compte dans l'évaluation de son niveau de confiance :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Obtention de l'information : documents transmis par le réceptionnaire/chauffeur, étiquetage du camion et étiquetage de la borne de dépotage ; - Diagnostic et choix de l'action : vérification de l'adéquation du produit transporté avec les informations présentes sur la borne de dépotage (« nom du produit », pictogrammes, etc.) ; - Action : l'opérateur branche ou non le flexible. <p><u>Vigilance sur le critère « Indépendance » :</u></p> <p>A démontrer comme pour la barrière 1, et vérifier l'indépendance entre la 1 et la 2. Cela doit être mis en œuvre dans deux séquences temporelles différentes ou par deux personnes différentes pour respecter l'indépendance entre les barrières 1 et la 2.</p> <p><u>Vigilance sur les autres critères de performance :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Séparation physique (trappes, cages) et éloignement des points de connexions ; - Tuyauteries et vannes identifiées pour chaque ligne de remplissage (attention à la lisibilité et à la bonne fixation des étiquettes) ; - Pression temporelle pour réaliser l'action au regard des multiples tâches qu'il doit effectuer.

			<p><u>Amélioration possible de la barrière :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Verrouillage mis en place ; - Distance minimale entre chaque point de connexion (séparer nettement les points de branchement d'une distance nécessitant le déplacement du camion).
3	Clé de dépotage (détrompeur, clé de cadenas, bras de vannes etc.) à remettre par une entité tierce de l'opérateur sur site.	Prévenir le raccordement à une borne de dépotage autre que celle prévue pour la livraison considérée	<p>Les clés de dépotage sont reconnues comme une bonne pratique pour la prévention du risque des mélanges incompatibles dans les documents internationaux et dans le REX français (cf. ARIA de novembre 2023). Les détrompeurs peuvent prendre des formes différentes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - éléments de couplage (raccord) sur chaque point de connexion spécifique à chaque produit et de couleur différente ou avec un marquage explicite sur le détrompeur et le point de raccordement, - différentes tailles de diamètres de tuyauterie, - clé de type « informatique intégrée à la procédure de dépotage » (exemple : la libération de la possibilité d'ouverture de la vanne permettant le transfert vers la cuve de réception par une tierce personne dans un système informatisé). <p>Vigilance sur le critère « Indépendance » :</p> <p>La personne en charge de remettre cette clé de dépotage doit être distincte de l'opérateur en charge du dépotage. Il peut s'agir de la personne en charge de l'analyse de l'échantillon du produit livré (4) ou celle qui réalise le contrôle à l'entrée (1).</p> <p>La performance de cette bonne pratique dépend de nombreux facteurs liés au contexte tant technique, qu'humain et organisationnel. Une analyse spécifique pour identifier les causes de défaillances de ces dispositifs et de leur utilisation doit être menée en prenant notamment en compte les facteurs humains et organisationnels.</p> <p>L'utilisation de détrompeurs gérés par le site peut être considérée comme une barrière humaine si l'utilisation des détrompeurs est encadrée :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Son utilisation doit être encadrée par une procédure et mise en œuvre par des personnes du site formées qui doit couvrir l'ensemble du processus de réception et dépotage de la remise du détrompeur à son retour en fin d'opération. - La procédure de dépotage décrit le rôle que l'opérateur du site doit avoir dans le contrôle de l'opération de connexion. ; - On peut justifier que les dispositifs techniques et la procédure d'utilisation limitent les possibilités de contournement avec des raccords standard ou en laissant les détrompeurs à poste <p>Dans ces conditions, l'utilisation des détrompeurs est une barrière humaine.</p>
4	Analyse d'échantillon avant le démarrage du dépotage	Vérifier que le produit livré correspond au produit contenu dans le réservoir.	<p>Cette barrière est une barrière humaine réalisant une tâche de vérification (barrière de pré-dérive au sens de la fiche n°7 de la circulaire du 10 mai 2010).</p> <p>La barrière automatique constitue la barrière n°5.</p> <p>Elle est composée des trois éléments suivants qui sont nécessaires à prendre en compte dans l'évaluation de son niveau de confiance :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Obtention de l'information : prise d'échantillon et analyse du produit ; - Diagnostic et choix de l'action : vérification des résultats de l'analyse ; - Action : autoriser le dépotage ou non.

			<p><u>Vigilance sur le critère « Indépendance » :</u></p> <p>L'analyse préalable doit être indépendante de l'opération de dépotage. Cette indépendance est assurée si l'analyse est réalisée par une personne différente de celle qui effectue le dépotage. Toutefois, une même personne peut réaliser les deux étapes dans les conditions suivantes :</p> <ul style="list-style-type: none"> - une séparation temporelle suffisante est respectée entre l'analyse et le début du dépotage ; - la personne remettant la clé de dépotage (3) doit être distincte de celle qui le réalise <p><u>Vigilances sur les autres critères de performance :</u></p> <p>Les points suivants doivent être vérifiés pour valoriser cette barrière :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les paramètres à analyser dépendent de la substance et doivent être justifiés ; - S'assurer que l'équipement d'analyse fait l'objet d'une politique de suivi et d'étalonnage ; - S'assurer que l'opérateur a la capacité d'interpréter facilement les résultats d'analyse ; - Dans le cas où le dépotage se fait à partir de plusieurs compartiments, l'analyse doit être effectuée sur tous les compartiments de la citerne à dépoter. <p><u>Amélioration possible de la barrière :</u></p> <p>La prise d'échantillon n'est pas réalisée par le chauffeur mais par un opérateur formé du site.</p>
5	Analyseur sur la ligne d'arrivée de produit qui autorise le démarrage du dépotage en déverrouillant une vanne ou l'alimentation en énergie des pompes / compresseurs après comparaison d'un ou plusieurs paramètres (pH-métrie, diffraction LASER, conductimétrie, densimétrie, chromatographie, spectrométrie, etc.) avec les paramètres attendus pour cette ligne de dépotage.	Empêcher le dépotage tant que le produit analysé ne correspond pas au produit enregistré pour le point de dépotage.	<p>Cette barrière est une barrière technique qui pourra être évaluée en fonction des critères qui suivent.</p> <p><u>Description de la barrière :</u></p> <p>A titre d'exemple, la spectrométrie est basée sur l'identification du produit, elle peut être efficace quelle que soit la nature du produit (potentiellement présent sur le site) déposé par erreur. A contrario des autres paramètres qui eux vont discriminer un produit par rapport à une autre.</p> <p>Compléter avec les mesures permettant de discriminer les produits</p> <p><u>Indépendance :</u></p> <p>Verrouillage par la vanne prioritaire sur la demande de démarrage du dépotage par le système de conduite.</p> <p><u>Vigilances sur les autres critères de performance :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Temps de réponse : analyse réalisée avant l'opération de dépotage. - Dimensionnement : les paramètres mesurés doivent permettre de discriminer les produits entre eux, en prenant en compte les incertitudes de mesures et l'influence de l'environnement (température...). - Positionnement : sur la ligne d'alimentation de la cuve. Dans le cas où il est utilisé sur plusieurs lignes, s'assurer qu'il peut discriminer l'ensemble des produits. - Contraintes spécifiques : s'assurer que l'équipement est adapté aux produits susceptibles d'être analysés et qu'il est protégé contre les agressions de l'environnement extérieur. - Concept éprouvé : vérifier que l'analyseur a été conçu spécifiquement pour les besoins du site de façon à s'assurer qu'il permet d'identifier le bon produit et de le discriminer de l'ensemble des produits qui peuvent entrer sur le site. - Sécurité positive : Si la sortie du système de l'analyseur est à 0, le dépotage n'est pas autorisé. La sortie ne peut passer à 1 que lorsque l'analyse est réalisée conforme

			<ul style="list-style-type: none"> - Gestion de l'indisponibilité du système : En cas de défaut de fonctionnement, aucun dépotage n'est possible. Et vérifier qu'il existe une procédure de gestion des shunts et un dispositif de verrouillage pour éviter que l'analyseur soit shunté. - Tests et maintenance : étalonnage et calibrage réguliers selon les recommandations du constructeur. <p>Amélioration possible de la barrière : Définir une architecture et sélectionner des équipements permettant d'obtenir un niveau SIL supérieur.</p>
Mise en contact entre le produit à dépoter et celui contenu dans le réservoir et arrêt dépotage - Bac tampon, bac de pré-mélange en amont de la cuve pour mettre en contact une petite quantité de produit à dépoter avec le produit encore contenu dans la cuve.	Tester le mélange avant d'autoriser le dépotage.	Cette barrière est une barrière technique qui pourra être évaluée en fonction des critères qui suivent. Description de la barrière : Capacité tampon équipée d'un disque de rupture et installée entre le camion-citerne et la cuve de stockage dans laquelle un petit volume, qui provient du dépotage précédent, est présent. En cas d'erreur de dépotage, la réaction chimique libère un gaz qui entraîne la rupture du disque et la solution est canalisée vers une bâche de récupération adéquate. Autre option : Des mesures de paramètre physico-chimiques autorisant l'ouverture d'une vanne entre le bac-tempo et la cuve de stockage. Indépendance : Barrière indépendante de la cause de l'accident et des autres barrières. Vigilances sur les autres critères de performance : <ul style="list-style-type: none"> - Temps de réponse : mélange réalisé avant l'opération de dépotage et attendre suffisamment de temps que la potentielle réaction ait lieu. - Dimensionnement : l'exploitant devra justifier le dimensionnement adéquat du dispositif (volume, temps de réaction, etc.) - Positionnement : sur la ligne d'alimentation de la cuve. - Contraintes spécifiques : s'assurer que l'équipement est adapté aux produits susceptibles d'être mélangés. - Concept éprouvé : s'assurer que le dispositif a été conçu spécifiquement pour les besoins du site de façon à s'assurer qu'il permet d'identifier un mélange incompatible. - Sécurité positive : s'assurer que tant que le dispositif n'a pas donné de résultat, le dépotage ne se fait pas. - Gestion de l'indisponibilité du système : En cas de défaut de fonctionnement, aucun dépotage n'est possible. Vérifier qu'il existe une procédure de gestion des shunts et un dispositif de verrouillage pour éviter que le mélangeur soit shunté. - Tests et maintenance : suivi dans le temps de la dégradation. Pour une barrière instrumentée : test des capteurs. - Si l'action d'autorisation du dépotage est réalisée automatiquement sur la mesure d'un paramètre après un temps de mesure (température, pression, etc...), ce temps devra être justifié (temps de réaction). - Si l'action de dépotage est réalisée manuellement par un opérateur : <ul style="list-style-type: none"> o Obtention de l'information : observation de la réaction ou paramètre lu sur des indicateurs locaux pendant après un temps justifié. o Diagnostic et choix de l'action : observation de la réaction (bouillonnement, dégagement de produits, etc...) ou lecture d'un paramètre sur un instrument local. o Action : autoriser le dépotage ou non. <p>Amélioration possible de la barrière : Définir une architecture et sélectionner des équipements permettant d'obtenir un niveau SIL supérieur .</p>	

6	Détection d'une anomalie (pression, température, niveau, détection gaz...) et arrêt du dépotage.	Limiter les conséquences (via une limitation des quantités de produits introduits).	<p>Cette barrière est une barrière technique dans le cas d'une chaîne instrumentée de sécurité mais qui peut être mixte (technique et humaine), de rattrapage au sens de la fiche n°7 de la circulaire du 10 mai 2010.</p> <p>Elle est composée des trois éléments suivants qui sont nécessaires à prendre en compte dans l'évaluation de son niveau de confiance :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Obtention de l'information : mesure du paramètre susceptible de varier. - Diagnostic : détection de l'anomalie. - Action : arrêt du dépotage. <p><u>Vigilance sur le critère « Indépendance » :</u></p> <p>Pour que la barrière soit indépendante de la cause de l'accident, il est nécessaire que l'exploitant justifie le choix du système de détection (pression, température, analyseur en ligne, etc.) au regard de la réaction chimique redoutée.</p> <p><u>Vigilance sur les autres critères de performance :</u></p> <p>Les points suivants doivent être vérifiés pour valoriser cette barrière :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Temps de réponse : en cohérence avec les enjeux, pour réduire les effets et arrêter au plus vite le dépotage. - Dimensionnement : le seuil de paramètre retenu doit être décelable en cas de réaction. - Contraintes spécifiques : s'assurer que le capteur (pression, température, niveau, détection gaz ...) est adapté aux produits susceptibles d'être détectés et qu'il est protégé contre les agressions potentielles (acide, base...). - En fonction des conditions initiales (niveau de la cuve, nature des produits), le temps de démarrage de la réaction et de variation de la grandeur mesurée ; peut-être important, ce qui joue sur l'intensité du scénario résiduel - Concept éprouvé : vérifier que le détecteur a été conçu spécifiquement pour les besoins du site de façon à s'assurer qu'il permet d'identifier le bon produit et de le discriminer de l'ensemble des produits qui peuvent entrer sur le site. - Sécurité positive : en cas de perte d'alimentation ou de communication des détecteurs, automates ou vanne de dépotage, passage en position de repli (fermeture vanne). - Gestion de l'indisponibilité du système : En cas de défaut de fonctionnement, aucun dépotage n'est possible. Et vérifier qu'il existe une procédure de gestion des shunts et un dispositif de verrouillage pour éviter que le détecteur soit shunté. - Tests et maintenance : Test périodique de la barrière et maintenance associée (exemple de test : étalonnage et calibrage réguliers selon les recommandations du constructeur) <p><u>Amélioration possible de la barrière :</u></p> <p>Réaliser la démonstration selon l'architecture et le choix des équipements.</p>
---	--	---	---

5 Le développement des éléments de barrières de sécurité

Depuis quelques années, de nouvelles barrières techniques spécifiques (ou éléments de chaîne de sécurité) sont étudiées par les exploitants pour limiter l'occurrence ou les conséquences de mélanges incompatibles pouvant survenir pendant des opérations de dépotage, en vue d'exclure des scénarios de mélanges incompatibles de la maîtrise de l'urbanisation.

Il s'agit en particulier :

- D'analyseurs placés sur la ligne de dépotage réalisant la mesure d'un paramètre physique du produit dépoté (pH, conductivité, densimétrie, spectrométrie, réfractométrie, potentiométrie...),
- De ballons de pré-mélange placés en amont des réservoirs, permettant la mise en contact d'une petite quantité du produit à dépoter et du produit contenu dans le réservoir, et la détection d'une anomalie (pression, température, pH, ouverture d'un disque de rupture...),
- De capteurs permettant de détecter une anomalie dans le réservoir lors du dépotage (pression, température, détection gaz...).

Les analyseurs et ballons de pré-mélange correspondent aux barrières de sécurité n°5 et les capteurs à la barrière de sécurité n°6 du nœud papillon et du tableau présentés respectivement en parties 4.5.2. et 4.5.3.

La mise en place de ces nouvelles barrières (ou éléments de barrières globales) soulève des questionnements relatifs à leur efficacité. Des critères de vigilance ont déjà été mentionnés dans le chapitre précédent. Dans cette partie, il est proposé d'étudier plus en détail la pertinence et l'efficacité des moyens de détection de ces nouvelles barrières pour prévenir l'occurrence ou limiter les effets des mélanges incompatibles, considérant les caractéristiques des produits chimiques en jeu et des réactions redoutées, en l'état des connaissances actuelles. Les conditions d'utilisation (types de produits, réactions, positionnement...) et les caractéristiques techniques du dispositif (gamme de mesure, précision, temps d'analyse, entretien, compatibilité avec le milieu...) ayant une incidence sur l'efficacité de moyens de détection seront discutées.

La pertinence et l'efficacité des moyens de détection ne seront pas étudiées dans le cadre d'un scénario précis, mais discutées dans le contexte de leur utilisation pour la prévention et la protection vis-à-vis de mélanges de produits dangereux couramment rencontrés lors des opérations de dépotages. Il s'agit généralement de produits acides, de bases, d'oxydants très concentrés, tels que l'acide chlorhydrique (35%), acide nitrique (60%), acide sulfurique (96%), acide phosphorique (75%), acide acétique (70%), acide formique (100%), hydroxyde de sodium (50%), hypochlorite de sodium (12,5%), ammoniaque (25%), peroxyde d'hydrogène (35%), urée (40%)⁴ ...

La réalisation d'une étude expérimentale à petite et moyenne échelle portant sur plusieurs réactions incompatibles, débutée en 2024 dans le cadre du projet GRICHim, permettra d'améliorer la connaissance des caractéristiques inhérentes à ces réactions. Les résultats permettront d'alimenter l'évaluation de l'efficacité des moyens de détection en question dans un second temps.

Dans ce paragraphe, seules les barrières techniques sont approfondies.

5.1 Analyseurs sur la ligne de dépotage

L'analyse sur la ligne de dépotage consiste à mesurer, à l'aide d'un analyseur adapté, un paramètre physique ou chimique du produit dépoté. La mesure est ensuite comparée, par un automate, à une valeur pré-enregistrée du même paramètre du produit stocké dans le réservoir. Si les valeurs sont cohérentes, l'automate autorise le dépotage par le démarrage d'une pompe et/ou l'ouverture d'une vanne. Dans le cas contraire, le dépotage n'est pas possible.

L'analyseur, qui peut être un pH-mètre, un conductimètre, un densimètre, un réfractomètre, un spectromètre, etc., est installé sur une ligne de dépotage correspondant à un seul ou plusieurs réservoirs contenant le même produit.

⁴ Ineris, « Fiche d'analyse de risques majeurs liés aux mélanges de produits ou substances incompatibles lors des opérations de dépotage de camion-citerne », Réf. : INERIS - DRA-17-164388-03886E, 06/12/2023.

La capacité de l'analyseur à discriminer les produits dépotés incompatibles du (ou des) produit(s) stocké(s) repose sur la spécificité des valeurs de paramètre mesuré pour ces produits et de la capacité de l'analyseur à mesurer et différencier les paramètres dans les conditions d'utilisation.

La bonne définition des valeurs de référence est un paramètre essentiel à l'efficacité de ce moyen de détection. Celles-ci doivent être établies en prenant en compte les variations possibles du paramètre dues aux fluctuations du titre massique et de la température des produits réceptionnés, ainsi qu'à l'incertitude de mesure de l'analyseur choisi. Les plages de valeurs du paramètre des produits à discriminer doivent être distinctes, et l'écart entre les plages de valeurs supérieur à la précision de l'appareil.

Dans ce contexte, trois méthodes, la mesure de pH, la mesure de conductivité et la spectroscopie Raman, sont étudiées dans ce paragraphe, en considérant, d'une part, la pertinence du paramètre mesuré, et d'autre part, l'adaptation du dispositif de mesure à la fonction recherchée, compte tenu des conditions d'utilisation.

Ces trois méthodes ont été développées dans la suite du rapport, sans pour autant préjuger de leur plus grande pertinence par rapport à d'autres méthodes.

Le REX provenant de sites ayant des activités équivalentes peut également être utile pour justifier de la mise en place d'une technologie. Si un site a déjà mis en place une mesure qui se révèle pertinente alors la déployer sur d'autres sites analogues est l'approche qui sera retenue.

5.1.1 Analyse du pH

5.1.1.1 Le pH

Le pH, qui signifie potentiel hydrogène, est une grandeur sans dimension qui mesure l'activité chimique des ions hydrogène en solution $a(H^+)$:

$$pH = - \log(a(H^+))$$

Lorsque l'activité est forte, la solution a des propriétés acides ($pH < 7$), lorsque l'activité est faible, elle a des propriétés basiques ($pH > 7$). Dans le cas de solutions peu concentrées ($< 2 \text{ mol/L}$), l'activité des ions hydrogène correspond à leur concentration.

La valeur du pH des solutions aqueuses est influencée par différents facteurs :

- La nature du soluté,
- La concentration du soluté,
- La température de la solution,
- La pression.

La dépendance du pH à la concentration et à la température de la solution est importante. Le tableau ci-dessous montre, à titre d'exemple, l'influence de ces deux paramètres sur le pH de la solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). A 25°C, si la concentration de l'hydroxyde de sodium varie de 26 à 28 %, le pH varie de 15,61 à 15,8. Pour une solution concentrée à 20 %, le pH varie de 15,27 à 15,09 de 20 à 25°C.

Concentration (mol/L)	0,252	1,317	2,772	6,096	8,352	9,145
% massique	1	5	10	20	26	28
pH à 20°C	13,44	14,14	14,55	15,27	15,8	15,99
pH à 25°C	13,27	13,97	14,38	15,09	15,61	15,8
pH à 30°C	13,11	13,81	14,22	14,92	15,43	15,62
pH à 40°C	12,81	13,52	13,92	14,61	15,09	15,27

Tableau 1. pH de l'hydroxyde de sodium en fonction de la température et concentration

Le pH n'est pas un paramètre propre à une espèce chimique. Cependant, les solutions basiques et acides, susceptibles de réagir entre elles de façon très exothermique et rapide, ont des plages de pH très différentes. Il est donc possible de discriminer ce type d'incompatibilité selon ce paramètre.

Par exemple, les valeurs de pH des solutions d'acide chlorhydrique, d'acide sulfurique, d'hypochlorite de sodium et d'hydroxyde de sodium, à 25°C et selon leur titre massique, sont présentées dans la Figure 4. Quelle que soit la concentration, les valeurs de pH de l'hypochlorite de sodium et de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique dont le mélange conduit à une réaction fortement exothermique libérant du chlore, sont très différentes. De même, les valeurs de pH de l'hydroxyde de sodium et des acides chlorhydrique et sulfurique, qui réagissent de façon très exothermique, sont très éloignées.

En revanche, ce paramètre peut ne pas être adapté pour distinguer des produits acides incompatibles entre eux. C'est le cas par exemple de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, qui, à forte concentration, réagissent de façon exothermique en libérant de la chaleur et du HCl (gaz). Les valeurs de pH de ces solutions sont proches. Pour des acides forts concentrés, la valeur du pH mesuré dépend de la réponse de la sonde utilisée (cf. partie 5.1.1.2). La possibilité de discriminer ces produits doit donc être évaluée en fonction de la technologie choisie, aux concentrations souhaitées, et selon la température.

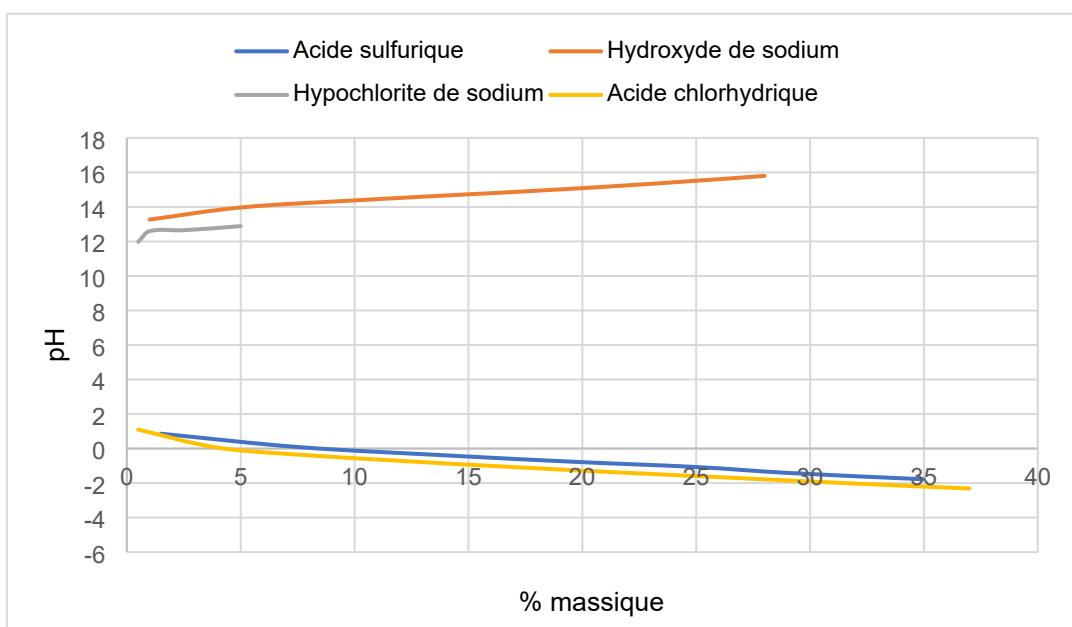


Figure 4. Valeurs de pH de solutions d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, d'hypochlorite de sodium, d'hydroxyde de sodium, en fonction de leur titre massique, à 25°C⁵

5.1.1.2 La mesure du pH

La méthode de mesure classique du pH est la méthode électrochimique. Le pH est évalué à partir de la différence de potentiel mesuré entre deux électrodes, l'électrode de mesure, généralement une électrode avec une membrane de verre sensible au pH, et l'électrode de référence, insensible au pH. La mesure est souvent faite par une électrode combinée, réunissant l'électrode de mesure en verre et l'électrode de référence.

⁵ The pH of Aqueous NaOH/KOH Solutions: A Critical and Non-trivial Parameter for Electrocatalysis, ACS Energy Lett. 2021, 6, 3567–3571.

D. K. Nordstrom, Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 254-258

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_\(Lower\)/13%3A_Acid-Base_Equilibria/13.02%3A_Strong_Monoprotic_Acids_and_Bases](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_(Lower)/13%3A_Acid-Base_Equilibria/13.02%3A_Strong_Monoprotic_Acids_and_Bases)

La majorité des pH-mètres comprennent également une mesure de température. La valeur de pH obtenue est donc associée à la température de la solution. Ils sont généralement dotés d'une fonction de compensation automatique de la température, qui consiste à affecter un facteur de correction à la mesure du pH en fonction de la température mesurée. Cependant, cette correction n'étant pas spécifique au produit, elle peut entraîner une imprécision, car chaque solution a un comportement caractéristique en matière de température et de pH.

Par ailleurs, certaines caractéristiques techniques des sondes pH peuvent avoir une incidence sur leur efficacité dans le cadre de leur utilisation pour la prévention des mélanges incompatibles :

- La plupart des sondes pH ont des gammes de mesure de pH comprises entre 0 et 14, ce qui est adapté à la mesure du pH de solutions peu concentrées ;
- Cependant, les sondes pH sont peu précises et peu fiables dans les gammes de pH < 1 et > 13, correspondant au pH des solutions acides ou basiques très concentrées.

En effet, dans ces domaines de pH, la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et de référence n'est plus linéaire :

- A faible pH, la couche de gel de la membrane de verre sensible au pH absorbe les molécules d'acide, ce qui diminue l'activité des ions H⁺ et entraîne une baisse du potentiel. La mesure du pH indique une valeur de pH plus élevée que la valeur de pH réelle de la solution liquide mesurée. Cet effet est connu sous le nom d'erreur acide.
- À pH élevé, l'activité réduite des ions H⁺ permet à d'autres cations, jusqu'alors spectateurs, de participer aux échanges à la surface de la membrane, faussant ainsi la valeur du potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de l'électrode, et donc la mesure du pH. Il en résulte une valeur de pH inférieure à la valeur réelle.

Bien que l'utilisation de membranes spéciales puisse réduire ces erreurs, elles ne sont pas totalement éliminées.

Ainsi, s'il est possible de discriminer de forts écarts de pH de solutions acides et basiques très concentrées, la possibilité de différencier des acides concentrés ou des bases concentrées incompatibles, aux valeurs de pH proches, doit être vérifiée, selon la sonde utilisée.

En outre, la mesure du pH de solutions non aqueuses est difficile. Lorsque des solvants organiques sont présents en quantité significative, les relevés de pH peuvent être faussés par l'influence des solvants non aqueux sur l'activité des ions hydrogène et sur l'électrode. Cela peut entraîner des relevés variables et des temps de réponse prolongés, avec des résultats imprécis et non reproductibles. L'utilisation d'une électrode spécifique est nécessaire.

- Le temps d'analyse du pH varie de quelques secondes à quelques minutes. Il dépend du type d'électrode, de la solution de mesure, de l'ampleur et du sens du changement de concentration, et de la température. Les mesures effectuées à des valeurs de pH et des températures extrêmes peuvent prendre plus de temps que les mesures effectuées sur des solutions aqueuses à température ambiante avec un pH neutre.
- La calibration régulière de la sonde permet de garantir l'exactitude de la mesure de pH. L'intervalle de calibrage nécessaire pour le pH dépend dans une grande mesure de l'application. Plus les conditions du procédé sont uniformes (température, pression, composition, etc.), plus l'électrode de pH est stable et plus l'intervalle de calibrage est long. Un entretien est recommandé sur une base hebdomadaire dans le cas d'un appareil de mesure en continu, et à chaque utilisation dans le cas de mesures ponctuelles (par exemple, une fois par mois), mais des intervalles plus longs ou plus courts peuvent être appropriés en fonction de l'expérience. Les résultats peuvent être perturbés par des conditions opératoires non maîtrisées, telles qu'une agitation trop vigoureuse, la proximité d'appareils électriques ou de pièces métalliques, des longueurs de câble trop importantes entre l'électrode et le transmetteur.

Le vieillissement de l'électrode se manifeste par un temps de réponse plus long, une dégradation de la sensibilité et une dérive du point zéro.

En fonction des conditions d'utilisation, la durée de vie de l'électrode peut varier de quelques semaines à quelques années, rarement plus de trois ans. Le vieillissement est accéléré en cas d'alternance répétée de milieu très acide et très basique.

5.1.2 Analyse de la conductivité

5.1.2.1 La conductivité

La conductivité électrique, qui s'exprime généralement en mS/cm, est la capacité d'une solution à faire passer le courant électrique, transporté par les anions et cations.

Pour la plupart des solutions, selon leur concentration, la courbe de conductivité atteint une valeur maximale, puis la pente s'inverse. La figure ci-après montre les valeurs de conductivité de solutions d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, et d'hydroxyde de sodium en fonction de leur concentration. Selon les concentrations, les courbes peuvent avoir des valeurs communes.

Généralement, les valeurs de conductivité sont suffisamment distinctes pour être mesurées et discriminées par une sonde de conductivité.

Ces courbes ne prennent pas en compte la variation possible de la conductivité en fonction de la température.

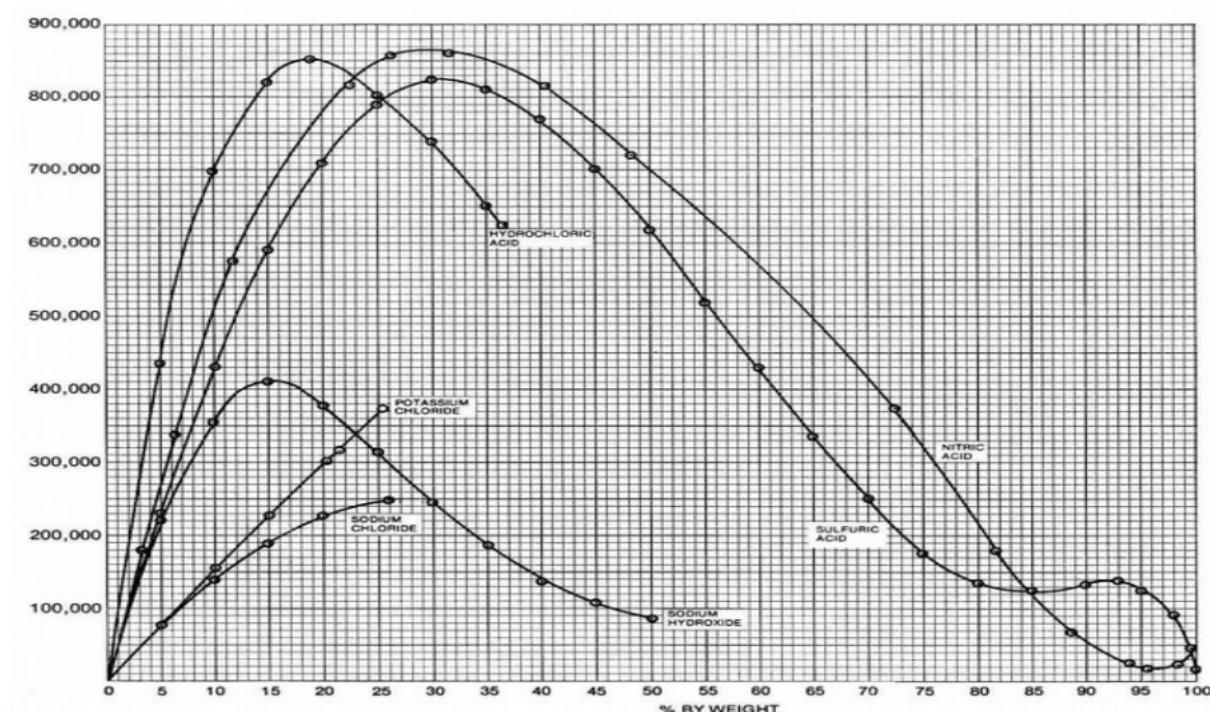


Figure 5. Conductivité (mS/cm) en fonction du titre massique de diverses solutions⁶

Il est par exemple possible de discriminer les produits incompatibles suivants : acide sulfurique 95 % et acide chlorhydrique 36 %.

Au contraire, il peut être difficile de discriminer l'acide nitrique 56% de l'acide chlorhydrique 36 % ou l'acide sulfurique 95 % de l'hydroxyde de sodium 40%. La possibilité de discriminer ces produits doit être évaluée en considérant la performance de la sonde de conductivité utilisée, et les conditions de concentrations et températures pouvant être rencontrées dans la situation étudiée.

⁶ E.U. Condon, Handbook of physics, McGraw-Hill Book Company Inc, 1958

En effet, outre l'influence de sa concentration, la conductivité d'une solution est fortement liée à sa température. La variation de conductivité avec la température dépend de la nature de la substance. Par exemple, la conductivité du chlorure de potassium 0,01 mol/L à 20 °C est de 1278 µS/cm, mais à 25 °C, elle est de 1413 µS/cm. Comme pour les pH-mètres, les conductimètres peuvent réaliser une mesure de température et une compensation automatique de température, mais cette correction n'étant pas spécifique au produit, elle peut entraîner une imprécision.

5.1.2.2 La mesure de conductivité

Le principe de la mesure de conductivité consiste à appliquer une tension électrique à la solution à mesurer. Un courant électrique circule en fonction de la conductivité. Suivant la méthode ou l'application, l'appareil de mesure impose une tension constante et enregistre la variation du courant électrique, ou bien l'appareil de mesure impose un courant constant et évalue la variation de tension.

Trois types de technologies sont le plus souvent utilisés : la cellule de conductivité à 2 pôles, la cellule de conductivité à 4 pôles, la cellule de mesure de conductivité inductive. La technologie qui a une gamme de mesure la plus large et qui est la plus résistante (et donc la plus appropriée aux milieux rencontrés dans le contexte étudié) est la cellule de mesure inductive. Elle est souvent utilisée pour réaliser des mesures de contrôle des processus en cours de fabrication dans les installations industrielles.

Ce type de sonde contient généralement un thermocouple.

Les sondes de conductivité inductives ont les caractéristiques techniques suivantes :

- Il est possible de trouver des sondes de conductivité inductives ayant des gammes de mesure comprises entre 2 µS/cm – 2000 mS/cm, susceptibles de couvrir les valeurs minimales et maximales de conductivité des produits dépotés.

La mesure de conductivité de produits purs ou de solutions non ioniques peut être réalisée, mais la valeur sera proche de zéro. Les composés organiques comme le benzène et les alcools ont généralement une très faible conductivité.

- Le temps de réponse des sondes de conductivité inductives est rapide, de l'ordre de quelques secondes.
- La calibration régulière de la sonde permet de garantir l'exactitude de la mesure de conductivité. La sonde doit faire l'objet de vérifications régulières avec des solutions étalons couvrant l'étendue de mesure du capteur afin de constater son éventuelle dérive. Il est recommandé d'effectuer des vérifications tous les 6 mois. Un étalonnage est nécessaire dans l'éventualité où la dérive du capteur est trop importante.

Les résultats peuvent être perturbés par des conditions opératoires non maîtrisées, telles que l'inhomogénéité de l'échantillon, les effets de bord dans des conditions confinées (si la sonde est trop proche de la paroi), la présence de saletés à la surface de l'électrode...

- Contrairement à d'autres électrodes electrochimiques comme les électrodes de pH, les électrodes de conductivité ne vieillissent pas. Par conséquent, la durée de vie d'un capteur de conductivité dépend entièrement de sa manipulation.
- Les contraintes d'utilisation de l'analyseur de conductivité sont principalement liées à la nature agressive de la plupart des produits réceptionnés à analyser. Les sondes de conductivité inductives peuvent être revêtues de polymères très résistants chimiquement, comme le PFA et le PEEK. Ces revêtements peuvent allonger le temps d'analyse du thermocouple présent dans la sonde.

5.1.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse chimique non destructive qui permet d'étudier la composition moléculaire de substances. Elle repose sur l'analyse de la diffusion inélastique de la lumière par les molécules.

Les spectres Raman sont obtenus en excitant l'échantillon avec un laser de haute intensité, de longueur d'onde monochromatique, allant de l'UV au proche IR, et la lumière diffusée est analysée à travers un spectromètre. Un spectre Raman est obtenu. L'intensité relative de chaque bande dans le spectre offre des informations qualitatives sur les groupements chimiques présents, tandis que l'estimation de cette intensité permet des mesures semi-quantitatives. La spectroscopie Raman complète la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) qui étudie l'absorption de la lumière. Contrairement à la méthode IR, la spectroscopie Raman n'est que faiblement affectée par des molécules symétriques telles que l'eau ou le dioxyde de carbone, elle s'applique donc notamment à l'étude des solutions aqueuses.

L'analyse Raman peut être réalisée par l'intermédiaire d'une sonde immergée dans le milieu à analyser, reliée au spectromètre et à la source laser par fibre optique. L'analyse peut également être réalisée sans contact avec le milieu à analyser, à travers un regard ou une paroi translucide du réservoir ou d'une canalisation. En immersion dans le mélange, l'analyse est plus précise, mais la sonde doit être adaptée à des milieux chimiques pouvant être agressifs.

Le temps d'analyse des spectromètres Raman est court, ils permettent généralement acquérir des spectres Raman de bonne qualité en quelques secondes.

La spectroscopie Raman est une technique puissante pour identifier et différencier de nombreux produits chimiques. La plupart des molécules comportant des liaisons covalentes sont actives sur le plan Raman. L'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide acétique sont des exemples d'acides identifiés par Raman. Cependant, certaines molécules, comme l'acide chlorhydrique ou l'hydroxyde de sodium, certains sels, composés ioniques et métaux, ne produisent pas de signal Raman.

La concentration et la température peuvent affecter l'emplacement des pics dans le spectre. En outre, la faible homogénéité de l'échantillon, la présence d'impuretés peuvent influencer la capacité de la sonde Raman à fournir des résultats précis.

La capacité à identifier et différencier les produits dépend donc de la spécificité de leurs spectres Raman respectifs et de la capacité de la sonde Raman à détecter ces différences dans des conditions opérationnelles réelles. Des tests spécifiques dans les conditions d'utilisation prévues sont essentiels pour évaluer l'efficacité de la sonde Raman pour discriminer les produits incompatibles.

5.1.4 Autres méthodes

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour discriminer les produits dépotés incompatibles des produits stockés sur la ligne de dépotage.

Il peut s'agir par exemple de la mesure de densité, de l'indice de réfraction, de la vitesse du son, de la potentiométrie, etc.

Pour évaluer l'efficacité de ces méthodes, il convient, comme pour les méthodes étudiées dans ce paragraphe, de vérifier le caractère spécifique du paramètre mesuré, en prenant en compte la variabilité du paramètre selon les facteurs d'influence des produits, et d'étudier la capacité des analyseurs à réaliser les mesures dans le contexte d'utilisation :

- La gamme de mesure de l'analyseur doit permettre de mesurer les valeurs du paramètre des différents produits,
- La durée d'analyse doit être suffisamment rapide,
- L'analyseur doit être suffisamment fiable et précis pour discriminer les produits : selon la nature des produits en jeu, leur concentration, les conditions de température, l'écart minimum entre les plages du paramètre mesuré, même distinctes, peuvent être faibles. L'écart minimal doit rester supérieur à l'incertitude de mesure. Les conditions opératoires qui peuvent altérer la fiabilité de la mesure doivent être connues et maîtrisées et les impératifs de vérification et calibration de l'appareil de mesure respectés.

- L'analyseur doit pouvoir résister aux contraintes d'utilisation, en particulier, à l'agressivité de certains produits dépotés (acide chlorhydrique, acide sulfurique, hypochlorite de sodium...).

Dans le cas de sites disposant de multiples réservoirs de stockages et produits dépotés, l'utilisation de plusieurs méthodes d'analyse complémentaires peut être nécessaire, afin de pouvoir discriminer l'ensemble des produits.

5.2 Bac de prémélange

Ce type de dispositif, relié à un automate, permet de mettre en contact le contenu de la citerne et le contenu de la cuve de stockage en petite quantité, et détecter les effets dangereux en cas de réaction entre produits incompatibles. Si une anomalie est détectée, le dépotage n'est pas autorisé.

Dans le cas où un capteur est utilisé, celui-ci détecte un changement d'un paramètre physique, par rapport à la mesure avant introduction d'une petite quantité de produit contenu dans la citerne.

Le ou les capteur(s) utilisés doivent être adaptés aux effets des réactions incompatibles, qui varient selon leurs caractéristiques :

- La réaction peut être exothermique. Dans ce cas, l'exothermie peut conduire à une hausse de température, à l'origine de la génération de vapeur毒ique, associée à une hausse de la pression,
- La réaction peut être exothermique et produire un gaz毒ique, ayant pour effet une augmentation de température et de pression,
- La réaction peut être athermique (ou endothermique) et produire un gaz毒ique, associée à une hausse de pression.

Les moyens de détection d'une anomalie peuvent donc être un capteur de température et/ou de pression, selon les réactions redoutées. La modification de pH ou de conductivité peut aussi être mesurée par exemple, par pH-métrie ou conductimétrie.

Enfin, ce type de ballon peut être équipé d'un disque de rupture, servant de détection passive à l'augmentation de pression ou permettant simplement de protéger le ballon de la rupture en cas de réaction incompatible. Le rejet est canalisé vers un système de récupération adéquat.

Pour assurer la fonction de sécurité d'empêcher la mise en contact de produits incompatibles dans le réservoir lors d'une erreur de dépotage, les conditions de mise en place et d'utilisation suivantes de ce type de barrière peuvent être évoquées :

- Le dispositif doit permettre de mettre en œuvre un mélange représentatif, d'un volume suffisant pour que les effets de la réaction soient détectables par les capteurs.
- Le dispositif doit permettre de réaliser un mélange homogène, grâce à un système d'agitation ou une conception favorisant le mélange des deux produits lors du remplissage. En effet, lors d'essais préliminaires dans le cadre du projet GRIChim, il a été constaté, même à petite échelle (1-2 L), que les produits de densité différentes, en l'absence d'agitation, peuvent former des strates qui ne se mélangent pas, retardant significativement le début de réaction et limitant ses effets.
- La nature et le nombre de capteurs, les seuils d'alerte des paramètres suivis, doivent avoir été choisis en fonction des réactions redoutées identifiées, de leurs caractéristiques, et de leurs effets lorsqu'elles se produisent dans le dispositif.

En particulier, à petite échelle, les effets des réactions exothermiques peuvent être sous-estimés ou peu visibles.

La mesure de deux paramètres différents de réaction peut améliorer l'efficacité du dispositif.

Pour la détection des réactions incompatibles peu ou non exothermiques, la mesure de la conductivité en plus de la pression peut être pertinente.

- Si la température est un paramètre mesuré, le dispositif doit permettre de limiter les pertes thermiques pour que l'exothermie soit détectable. Cela peut être obtenu par une isolation thermique autour de la capacité.

Cependant, l'efficacité de la mesure de température peut être altérée par les conditions de température lors de l'utilisation du dispositif :

- Certaines réactions incompatibles ont des cinétiques dépendantes de la température (par exemple, le mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique). Dans des conditions de faibles températures, la cinétique de réaction et des phénomènes de mélange peuvent être ralenties, ce qui peut limiter les effets de la réaction.
- La différence de température des produits dépoté et stocké peut fausser l'interprétation de la mesure de température. Les écarts de température de produits peuvent conduire à une augmentation ou diminution de température de l'ordre de 15-20°C, ce qui peut masquer une exothermie ou au contraire déclencher une alarme alors qu'il n'y a pas de réaction.
- Si la méthode de détection choisie est la mesure de pression, la capacité doit être étanche et son étanchéité régulièrement vérifiée, de manière à ce que la génération de gaz soit mesurable. En outre, il faut pouvoir distinguer l'augmentation de pression due à l'ajout du produit dépoté, de l'augmentation de la pression due à l'occurrence d'une réaction incompatible.

Le seuil d'alarme doit être supérieur à la pression atteinte lors du remplissage, pour éviter une alarme intempestive. Il ne faut toutefois pas qu'il soit trop élevé pour éviter de ne pas détecter une génération de gaz.

- Pour la mesure de paramètres tels que le pH ou la conductivité, il convient de s'assurer, pour la (ou les) réaction(s) incompatibles visée(s), que la variation du paramètre dans le milieu réactionnel dépasse simplement celle résultant d'une fluctuation de concentration ou de température d'un même produit.
- Le temps d'analyse avec ce type de barrière doit être suffisamment long pour permettre au mélange de se réaliser, à la réaction de se produire et aux effets d'atteindre un niveau suffisant. Cette barrière peut être plus longue à mettre en œuvre que les barrières décrites précédemment (15-20 minutes). Certaines réactions sont instantanées, d'autres peuvent mettre plusieurs minutes à se déclencher.

L'efficacité de ce type de dispositif dépend des conditions d'utilisation. Les principaux risques sont liés aux écarts de température des produits dépotés et stockés, à un mauvais mélange, aux pertes thermiques, aux fuites. Le bon fonctionnement des capteurs et des vannes doit faire l'objet d'un suivi. Ces éléments doivent être résistants aux produits agressifs en jeu, pour assurer la fiabilité du dispositif dans le temps.

Des essais pour caractériser des réactions incompatibles représentatives des problématiques rencontrées sont prévues à l'échelle laboratoire dans le cadre du projet GRIChim. Les caractéristiques des réactions pourront être quantifiées, la pertinence et l'efficacité de ce type de barrière pourront être étudiées de façon plus précise.

5.3 Mesures dans le réservoir

Dans cette partie, on s'intéresse aux moyens de détection d'un paramètre physique ou chimique dans le réservoir, tel que la mesure de température, de pression, ou la détection d'un gaz. L'atteinte d'un seuil par le paramètre mesuré déclenche l'arrêt de la pompe de dépotage, et éventuellement, d'autres actions (arrosage de la cuve, abattage de vapeurs ou gaz produits...).

L'enjeu principal de ce type de moyen de détection est de pouvoir détecter la réaction incompatible dans le réservoir le plus tôt possible, afin d'en limiter au maximum les effets dangereux. De ce fait, le choix du paramètre mesuré, le seuil d'alerte défini, le positionnement du capteur dans le réservoir et son temps d'analyse sont des paramètres conditionnant son efficacité.

5.3.1 Mesure de la température

Une sonde de température est généralement constituée d'un élément sensible dont les caractéristiques électriques changent en fonction de la température. Il existe deux grandes familles de sondes de température : les thermocouples et les sondes à résistance. Les différents types de thermocouples et les sondes à résistance couvrent des plages de températures plus ou moins étendues avec une précision variable et sont utilisables dans des environnements différents.

La mesure de température est un paramètre pouvant permettre de détecter l'occurrence d'une réaction exothermique, telles que la réaction entre l'acide chlorhydrique et l'hypochlorite de sodium, ou l'acide sulfurique et l'hydroxyde de sodium. Cependant, il convient d'évoquer les points de vigilance suivants :

- De la même façon que pour la barrière de type ballon de prémélange, les effets exothermiques peuvent être masqués ou de faux exothermes détectés en raison de la différence de température entre le produit stocké et le produit dépoté. Le choix du seuil d'alarme doit prendre en compte les différences de température entre les produits possibles, et l'intensité exothermique des réactions redoutées.
- Afin de détecter la réaction dès que possible, la mesure de température doit se situer au plus près de la zone où le liquide injecté entre en contact avec le liquide stocké. Cette zone évolue au cours du dépotage et dépend des conditions de remplissage initiales du réservoir. Dans le cas où l'erreur concerne le produit dépoté, le remplissage initial du réservoir peut être faible, alors que si l'erreur concerne l'affectation du dépotage à un mauvais réservoir, le remplissage initial peut être élevé.

De plus, des premiers essais réalisés dans le cadre du projet GRIChim montrent qu'il est possible que le produit ajouté et le produit dépoté ne se mélangent pas mais se superposent, selon les rapports de densité notamment, ce qui se manifeste par une zone de contact limitée entre les produits et ainsi une exothermie localisée.

Dans ce contexte, il semble plus pertinent d'utiliser plusieurs sondes de température, à disposer de façon transversale depuis la paroi latérale du réservoir, sous le point d'injection, sur plusieurs niveaux. Des conseils plus précis sur la localisation et les seuils de d'alerte pourront être proposés après la campagne d'essais du projet GRIChim.

- Le capteur de température doit être compatible avec un milieu agressif (acides forts, bases fortes...), dans les conditions de température de stockage classiques mais aussi en cas de montée en température. Les sondes en acier inoxydable 304 ou 316 L peuvent être vite inopérantes en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique à des températures supérieures à 50°C. Pour ce type d'application, l'utilisation de capteurs de température revêtus d'un polymère très résistant chimiquement, ou conçus dans des alliages métalliques très stables (monel, hastelloy, inconel...) peut être plus appropriée. Cependant, ces thermocouples peuvent avoir des temps de réponse longs (plusieurs minutes).
- Un capteur de température dérive à la baisse au fil du temps. Un contrôle régulier des sondes est donc nécessaire (de l'ordre d'une fois par an).

5.3.2 Mesure de la pression

Le type le plus courant de capteur de pression est le capteur piézoélectrique, qui utilise des résistances piézorésistives, c'est-à-dire des matériaux dont la résistance électrique change en réponse à une déformation mécanique. Ce type de capteur est adapté aux changements rapides de pression, lors d'événements tels que des emballements thermiques. Les autres types de capteurs de pression sont les capteurs capacitifs, les capteurs résistifs et les capteurs optiques.

La mesure de pression est une méthode qui s'applique à davantage de réactions que la mesure de température, puisqu'elle peut permettre la détection de réactions non exothermiques générant un gaz. De plus, la localisation du capteur n'est pas un paramètre critique de son efficacité. Enfin, la mesure de pression est généralement très rapide, de l'ordre de quelques secondes.

Néanmoins, il se pose la question de la possibilité de détecter une évolution de pression suffisamment tôt dans un réservoir de stockage faisant l'objet d'une erreur de dépotage à l'origine d'une réaction incompatible, car les réservoirs de stockage sont des systèmes ouverts, du fait de la présence d'évents de respiration.

De plus, comme évoqué précédemment, la génération de gaz peut être retardée par le mauvais mélange des produits lors du dépotage, ce qui peut conduire à détecter l'erreur trop tard, après qu'une grande quantité de produit dépoté ait déjà été introduite.

Les résultats de la campagne d'essais GRICHim devraient pouvoir permettre de donner des éléments pour évaluer l'efficacité de la mesure de pression.

Enfin, les dispositifs de mesure de pression doivent être soigneusement sélectionnés pour garantir leur compatibilité avec l'environnement d'utilisation, notamment en présence de vapeurs ou de gaz corrosifs. L'utilisation d'alliages spécifiques, de revêtements de protection ou de matériaux céramiques permet notamment de renforcer leur résistance à la corrosivité. Un contrôle régulier est recommandé pour garantir leur bon fonctionnement dans la durée.

5.3.3 Détection gaz

Un détecteur de gaz est un appareil qui fournit en temps réel une indication de la concentration d'un gaz en un point donné de l'atmosphère du réservoir. Le principe de fonctionnement varie en fonction du type de détecteur de gaz : détecteurs catalytiques, électrochimiques, infrarouges, par ionisation, semi-conducteur, ...

La détection continue des gaz toxiques (CO, NO, NO₂, SO₂, H₂S, HCN, HCl, NH₃, Cl₂...) est généralement réalisée à l'aide de détecteurs électrochimiques. La détection électrochimique repose sur le principe de la pile électrochimique : il se produit une réaction d'oxydo-réduction dans une cellule comportant 2 à 3 électrodes dans une solution liquide conductrice. La cellule est recouverte d'une membrane qui permet de filtrer l'eau et/ou les particules⁷.

Un même produit stocké pouvant former des gaz différents selon le produit incompatible introduit, l'utilisation d'un seul détecteur spécifique à un gaz dans un réservoir peut être insuffisant. Par ailleurs, les détecteurs de gaz peuvent être sujets à des interférences lorsque des mélanges de gaz ou vapeurs sont produits. Par exemple, le NO₂ est un interférent pour une cellule CO, qui va provoquer une sous-estimation (réponse négative) de la réponse qui peut être importante en fonction des concentrations présentes. De façon générale, les NOx, les SOx et l'H₂S sont des interférents des cellules électrochimiques, provoquant soit une réponse positive, soit une réponse négative. La connaissance précise de la nature des gaz et vapeurs générés lors des réactions incompatibles susceptibles de se produire et que l'on cherche à détecter est donc nécessaire pour s'assurer de l'efficacité du (ou des) détecteur(s) de gaz choisis.

Certains paramètres opératoires influent sur la réponse des détecteurs de gaz. Le fonctionnement des détecteurs gaz peut être altéré par une augmentation de la température et de la pression par exemple.

L'avantage des détecteurs de gaz électrochimiques réside dans leur sensibilité élevée et leur capacité à fournir des mesures rapides. Le positionnement du détecteur de gaz dans le réservoir n'est probablement pas un paramètre critique pour son efficacité dans le contexte de l'erreur de dépotage.

Les détecteurs de gaz nécessitent un étalonnage régulier pour maintenir leur précision au fil du temps.

Un détecteur de chlore doit être vérifié très régulièrement (de l'ordre de 1 à 3 mois). La durée de vie des capteurs électrochimiques est limitée, elle est de l'ordre de quelques mois à 24 mois, en fonction du contexte d'utilisation.

⁷ V. Debuy, A. Adjadj, Détecteur fixe de gaz chlore (Cl₂), N° DRA-16-156884-08823A, Ineris, Décembre 2016

6 Conclusion

Ce rapport rassemble les bonnes pratiques et les barrières de prévention des accidents de mélange incompatible pouvant survenir lors du dépotage d'un camion dans un réservoir. Il apporte également un éclairage sur des éléments de barrières techniques nouvelles du type analyseur, ballon de prémélange, détection d'anomalie dans le réservoir en cours de dépotage.

Il convient de mettre en perspective que l'état des connaissances actuelles ne permet pas aux industriels de disposer d'un choix de barrières techniques dont la performance a pu être totalement démontrée et le concept éprouvé (et donc d'autant plus à un éventuel doublement de barrières techniques visant à répondre aux critères d'exclusion pour la maîtrise de l'urbanisation). Il paraît donc difficile de statuer sur la meilleure barrière technique à retenir du fait de la spécificité des installations de dépotage pouvant être à l'origine de mélanges incompatibles et de l'absence de concept éprouvé.

De plus, bien que dans ce rapport, seules les barrières techniques soient approfondies, il est important de rappeler l'importance des barrières organisationnelles qui jouent un rôle prépondérant dans la maîtrise du risque des mélanges incompatibles.

Le projet GRICHim contribuera à donner des éléments pour statuer sur l'efficacité de ces barrières nouvelles selon les conditions opératoires et le type de mélange redouté.

L'opportunité de mettre à jour ce rapport sera évaluée à l'issue du projet GRICHim notamment mais également en fonction de l'avancée des travaux complémentaires de l'Ineris sur le sujet des mélanges incompatibles.

7 Références

- [1] Le site du BARPI, « Les mélanges incompatibles : tous concernés ! »
- [2] BARPI, article intitulé « Les mélanges incompatibles : les connaître pour mieux s'en protéger ! », Face au risque, n°591, avril 2023
- [3] Ineris, « Fiche d'analyse de risques majeurs liés aux mélanges de produits ou substances incompatibles lors des opérations de dépotage de camion-citerne », Réf. : INERIS - DRA-17-164388-03886E, 06/12/2023.
- [4] Ineris, « Approche européenne relative aux mélanges de produits ou substances incompatibles lors des opérations de dépotage de camion-citerne », réf. Ineris-177963-1969696-1.0, 10/12/2019.
- [5] TRGS 509, TRGS 509 Lagern von flüssigen und festen Gefahrstoffen in ortsfesten Behältern sowie Füll- und Entleerstellen für ortsbewegliche Behälter, juin 2022.
- [6] CCPS, « Mauvaise connexion + mauvais bac = problème », France, Mai 2023.
- [7] CSB, Case Study, Key Lessons for Preventing Inadvertent Mixing During Chemical Unloading Operations, Décembre 2017
- [8] HSE, Failure rate and event data for use in risk assessment (FRED), 2017
- [9] UFCC, Guide de bonnes pratiques dépotage vrac de produits minéraux et de solvants liquides chez le client, version 2, janvier 2014
- [10] The pH of Aqueous NaOH/KOH Solutions: A Critical and Non-trivial Parameter for Electrocatalysis, ACS Energy Lett. 2021, 6, 3567–3571.
- [11] D. K. Nordstrom, Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, California, Environ. Sci. Technol. 2000, 34, 254-258
- [12] [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_\(Lower\)/13%3A_Acid-Base_Equilibria/13.02%3A_Strong_Monoprotic_Acids_and_Bases](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Chem1_(Lower)/13%3A_Acid-Base_Equilibria/13.02%3A_Strong_Monoprotic_Acids_and_Bases)
- [13] E.U. Condon, Handbook of physics, McGraw-Hill Book Company Inc, 1958.
- [14] V. Debuy, A. Adjadj, DéTECTEUR fixe de gaz chlore (Cl₂), N° DRA-16-156884-08823A, Ineris, Décembre 2016

