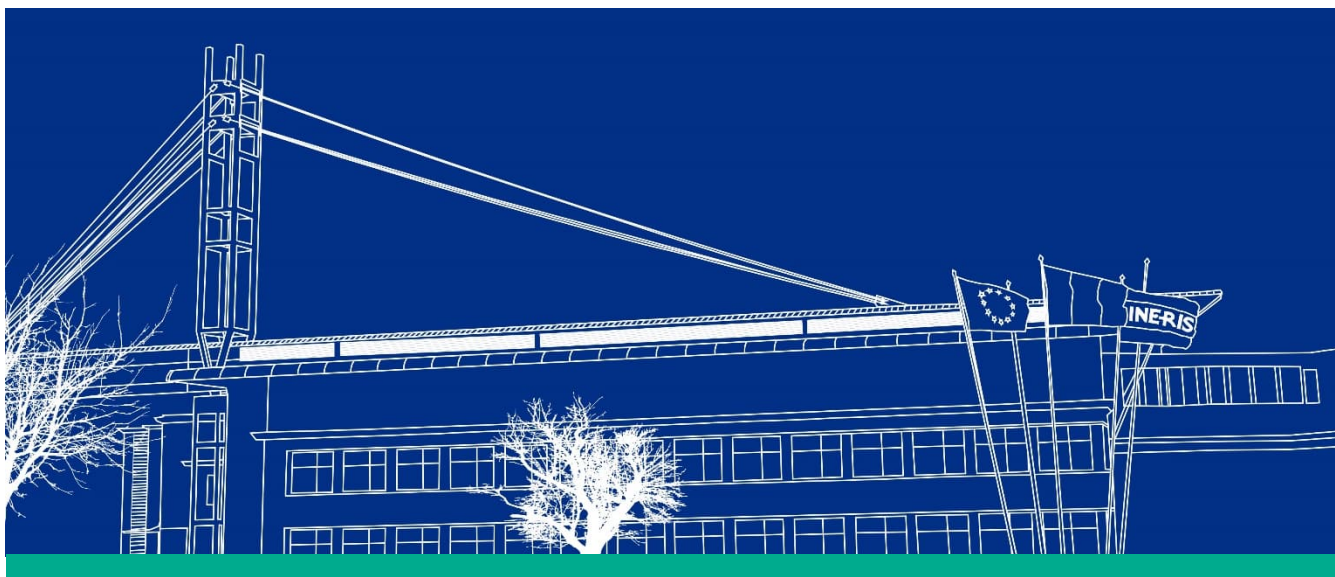




(ID Modèle = 454913)

Ineris - 226838 - 2801345 - v1.0

06/08/2024

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

PRÉAMBULE

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

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

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

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

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

Rédaction : PETIT Lucas

Vérification : VILLEMUR CLAIRE; DELBAERE THIERRY; CHAUMETTE SYLVAIN

Approbation : PIQUETTE BERNARD - le 06/08/2024

Table des matières

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

Table des illustrations

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

Liste des tableaux

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

Résumé

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

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

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

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

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

Mots-clés :

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

1 Introduction

1.1 Déontologie

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

1.2 Contexte

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

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

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

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

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

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

1.3 Réunions d'échange et échantillons

1.3.1 Réunions d'échange

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

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

1.3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

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

2 Description des éléments

2.1 Analyse des produits chimiques considérés

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

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

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

Tableau 1 - Liste des substances chimiques stockées par Hydrapro

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

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

Tableau 2 - Formules fabriquées la veille de l'incident

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

2.2 Premières hypothèses

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

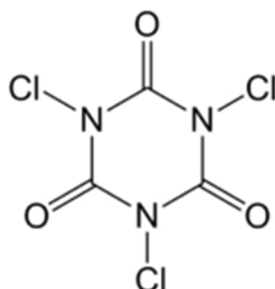


Figure 1 - Formule chimique de l'ATCC

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3 Etude de l'Ineris

3.1 Démarche expérimentale de l'Ineris

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

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

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

Tableau 4 - Références et caractéristiques des échantillons fournis

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



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



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

3.3 Méthodes d'essais

3.3.1 Analyses calorimétriques différentielles DSC

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

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

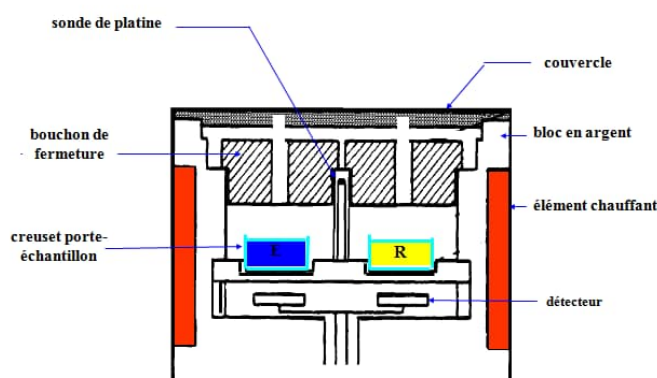


Figure 4 - Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC

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

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

3.3.2 Analyses calorimétriques isothermes en C80

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

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

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



Figure 5 - Schéma et photographie du calorimètre Calvet C80

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

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

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

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

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

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

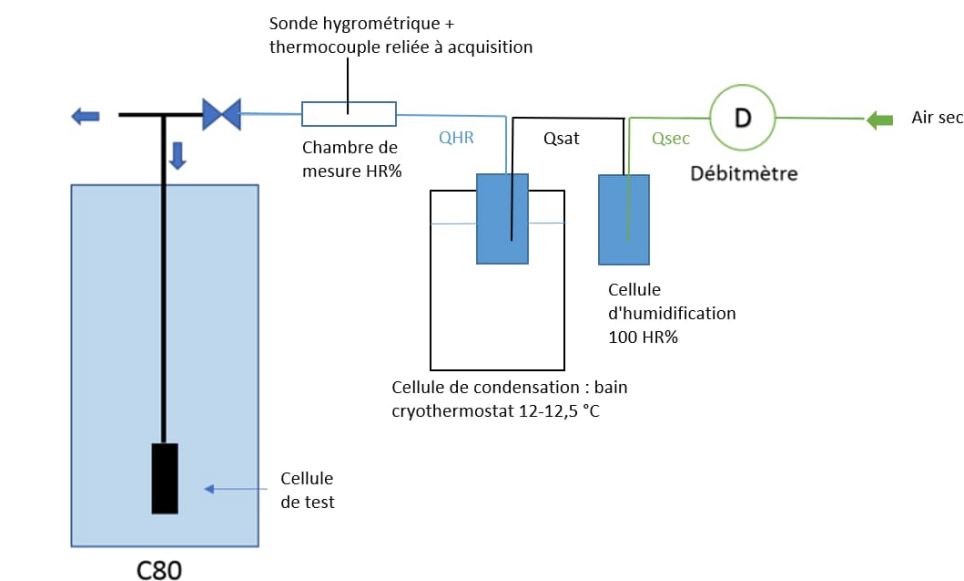


Figure 6 - Schéma du montage pour la génération d'un flux d'air humide

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

3.3.3 Analyses calorimétriques pseudo-adiabatiques

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

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

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

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

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

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

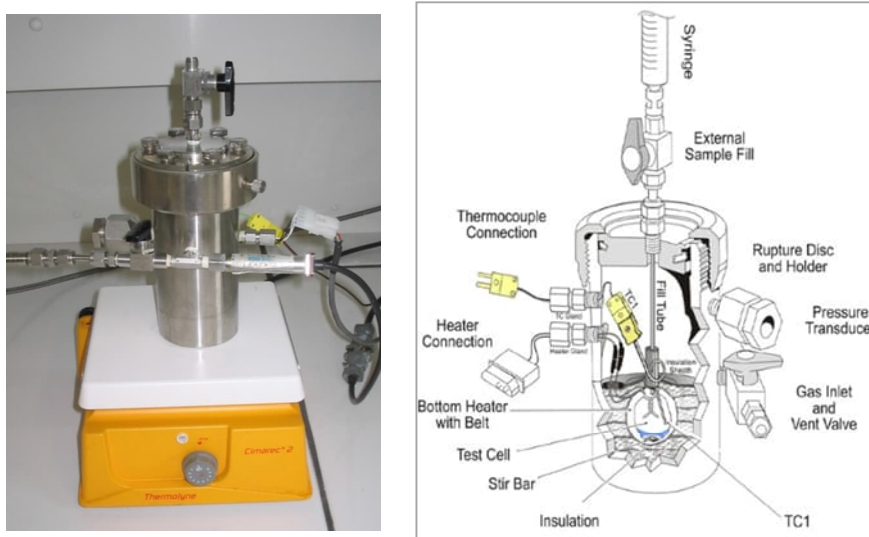


Figure 7 - Photographie et schéma du calorimètre ARSST

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

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

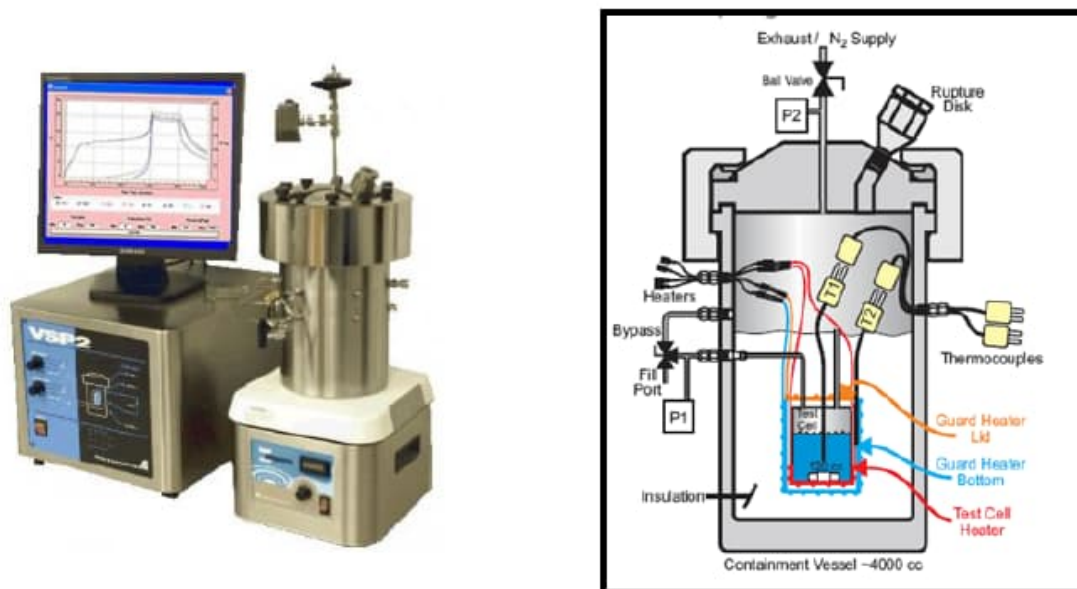


Figure 8 - Photographie et schéma du calorimètre VSP2

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

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

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

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

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

3.4 Etude expérimentale

3.4.1 Etape 1

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

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

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

3.4.1.1 Résultats des essais en DSC

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

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

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

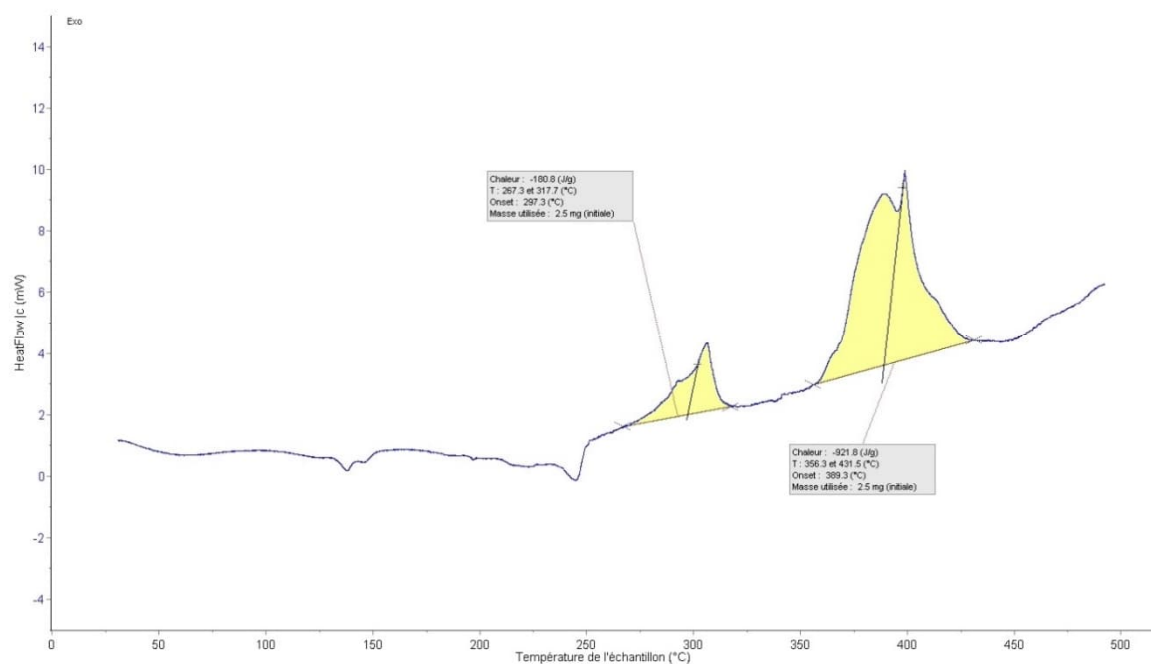


Figure 9 - Thermogramme de l'essai DSC 1 sur l'ATCC

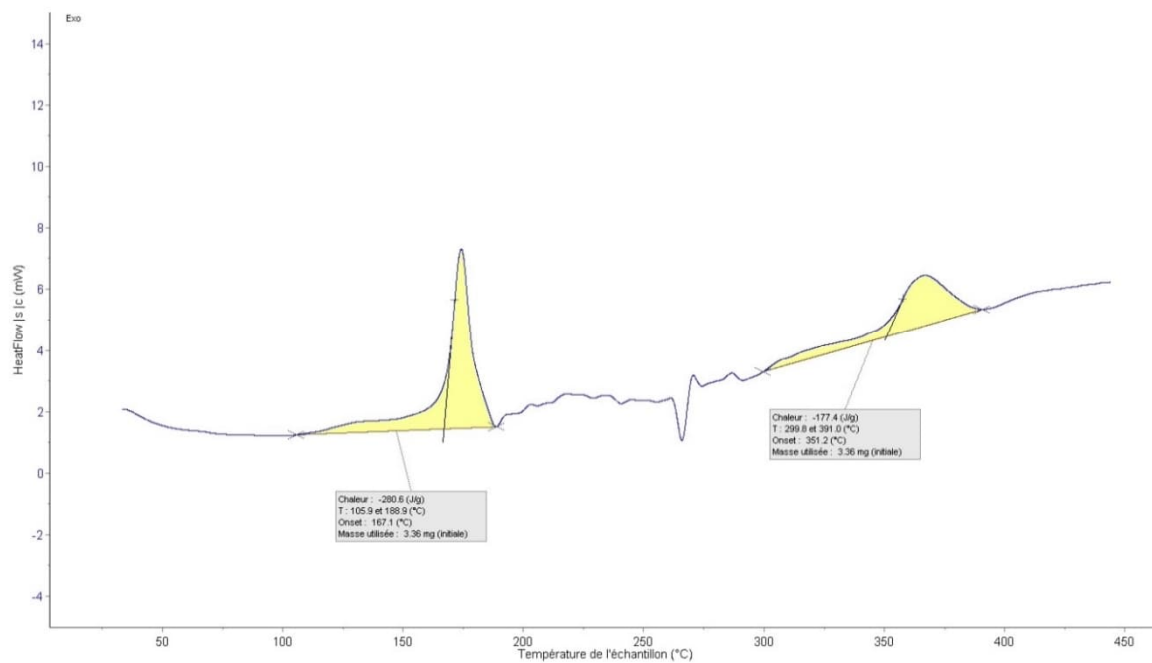


Figure 10 - Thermogramme de l'essai DSC 2 sur le Carot

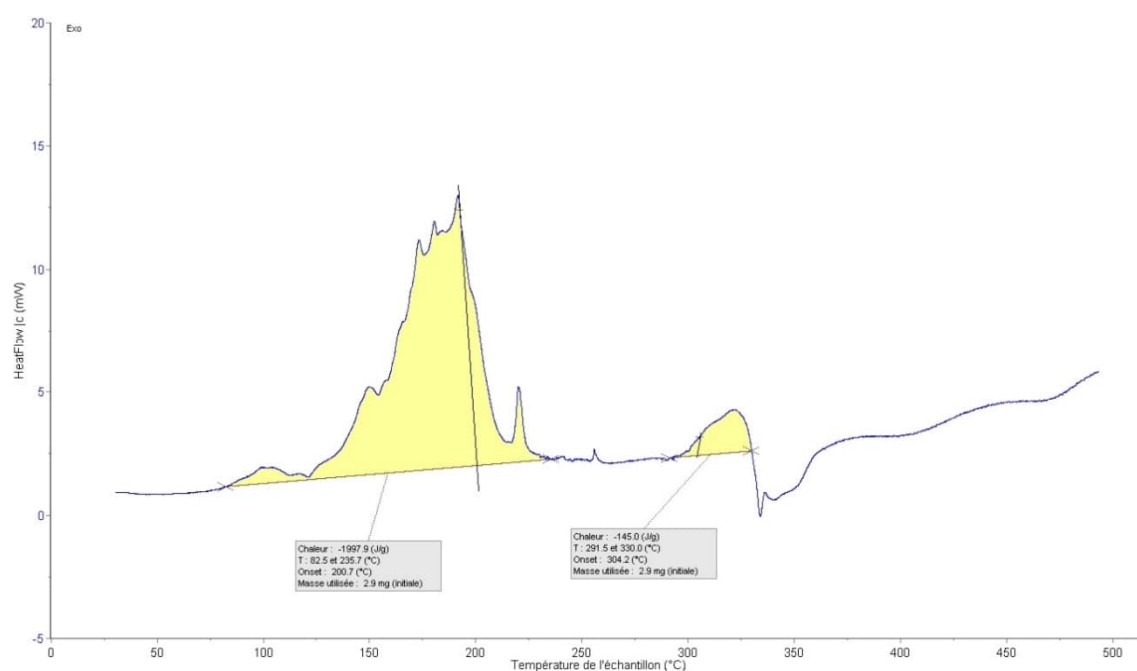


Figure 11 - Thermogramme de l'essai DSC 3 sur le mélange ATCC et eau

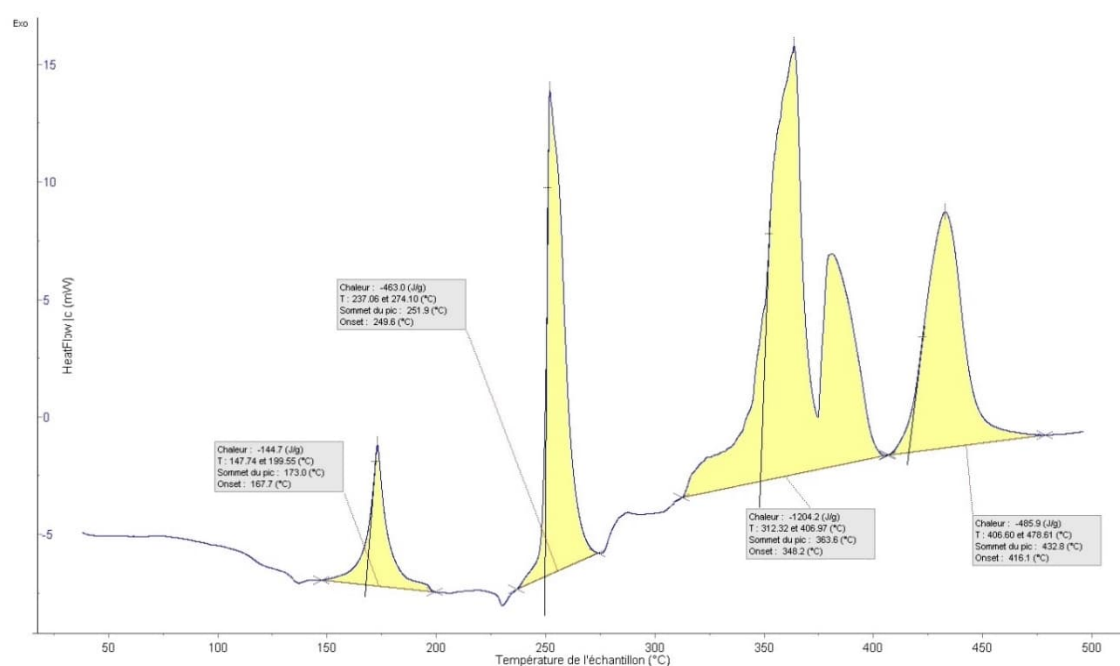


Figure 12 - Thermogramme de l'essai DSC 4 sur le mélange ATCC et carotat

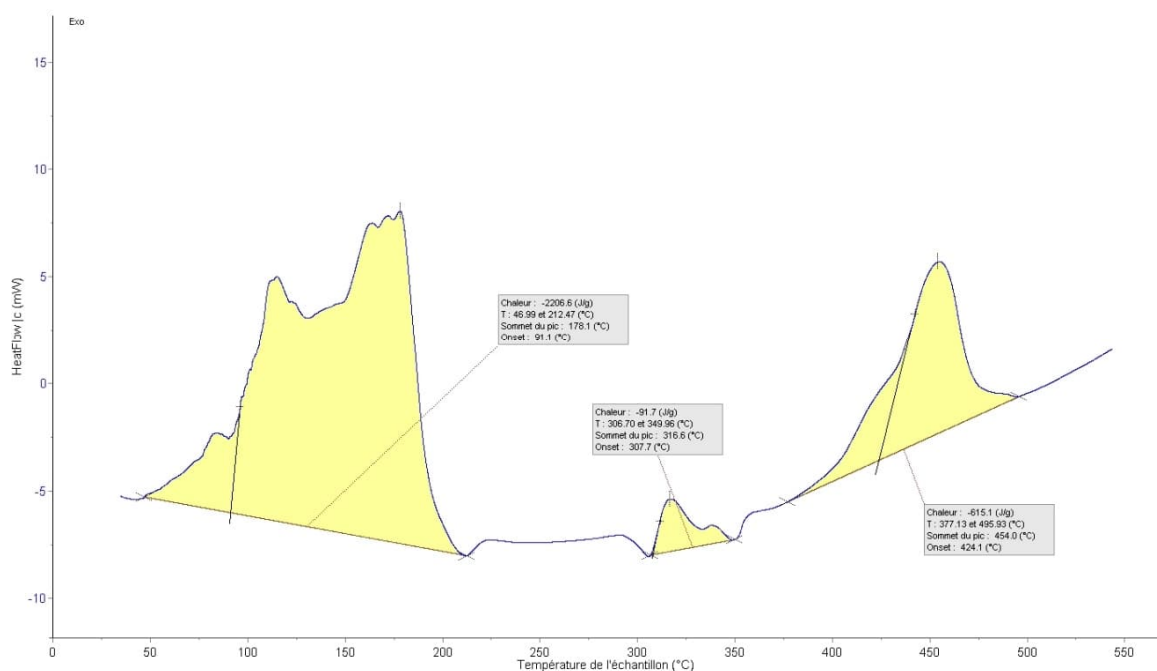


Figure 13 - Thermogramme de l'essai DSC 5 sur le mélange ATCC, caroat et eau

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

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

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

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

3.4.1.2 Résultats des essais en C80

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

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

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

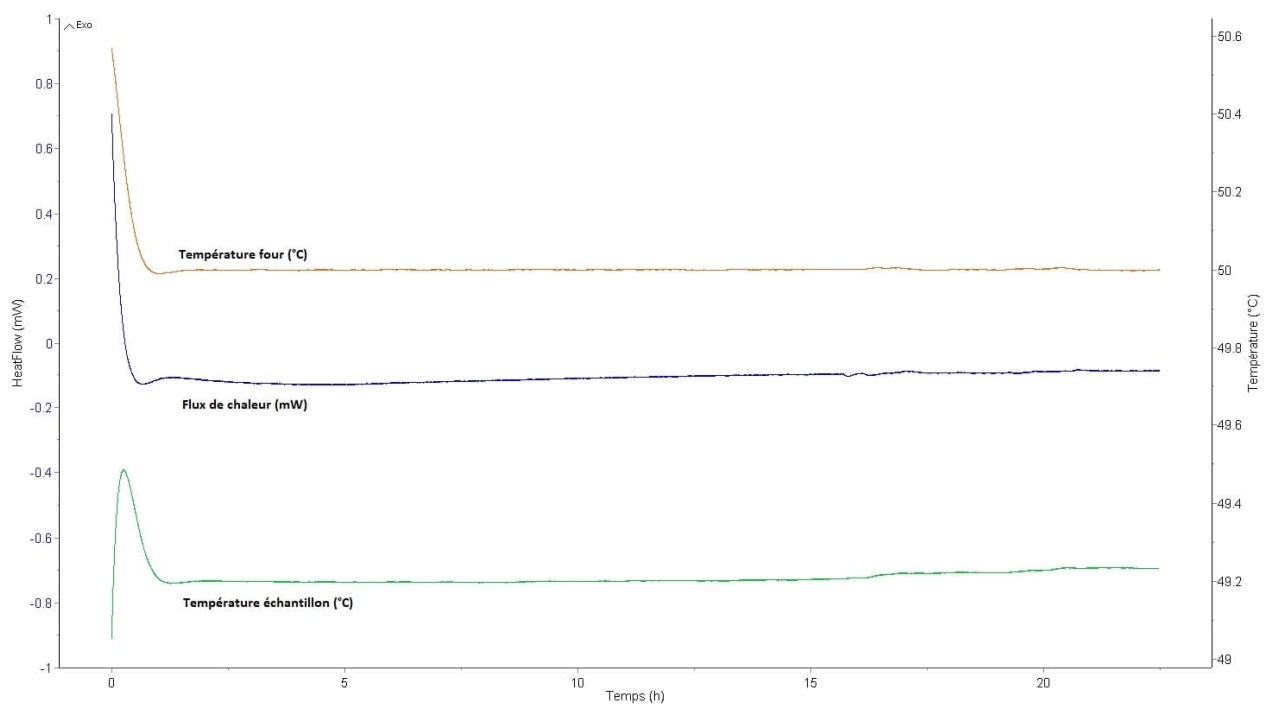


Figure 14 - Thermogramme de l'essai C80 1 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec

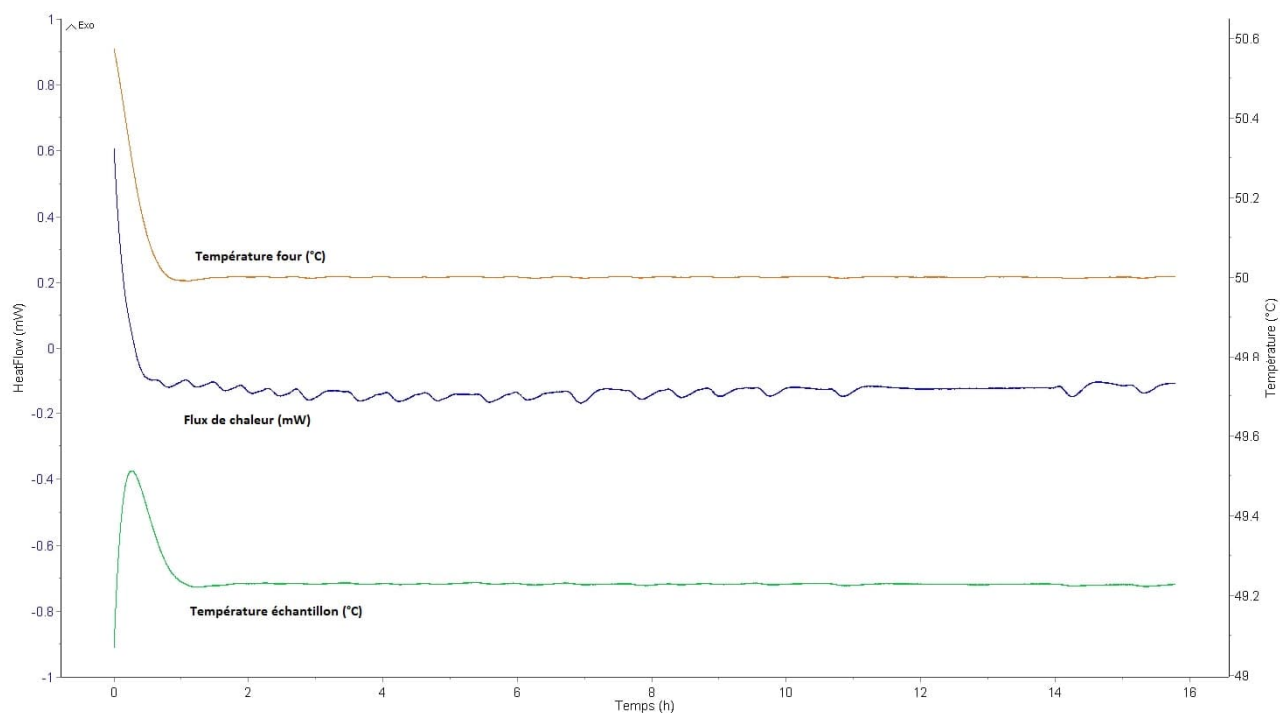


Figure 15 - Thermogramme de l'essai C80 2 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide

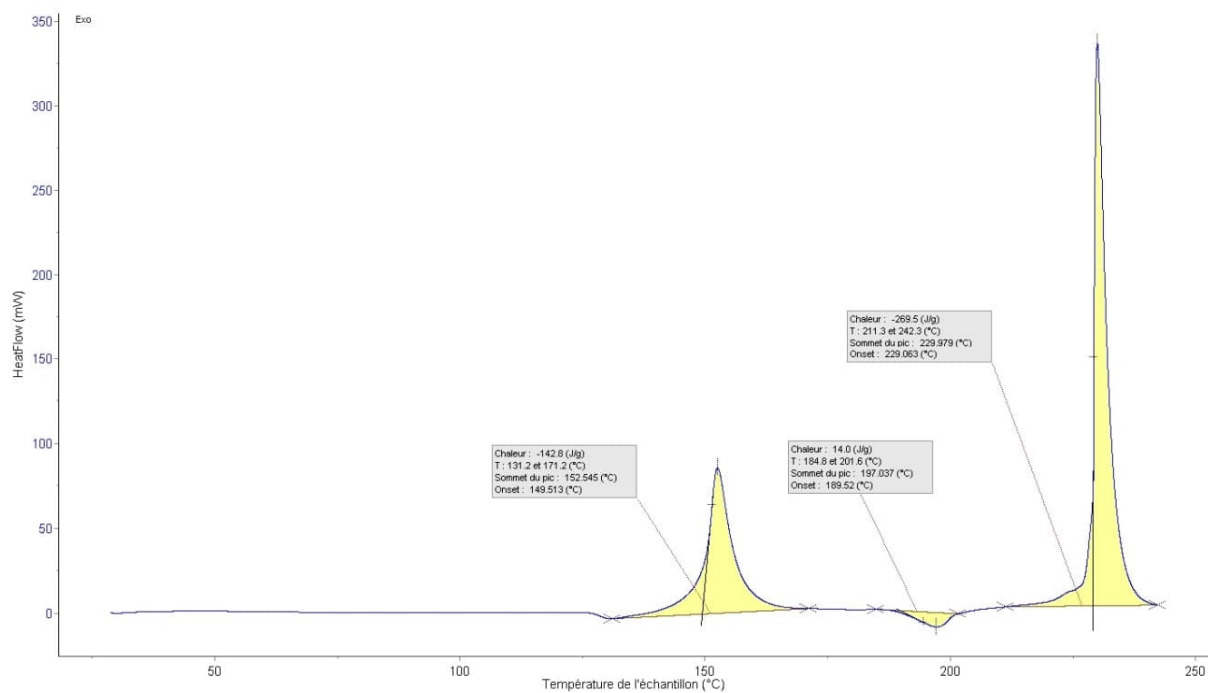


Figure 16 - Thermogramme de l'essai C80 3 sur le mélange ATCC et caroat sous air sec

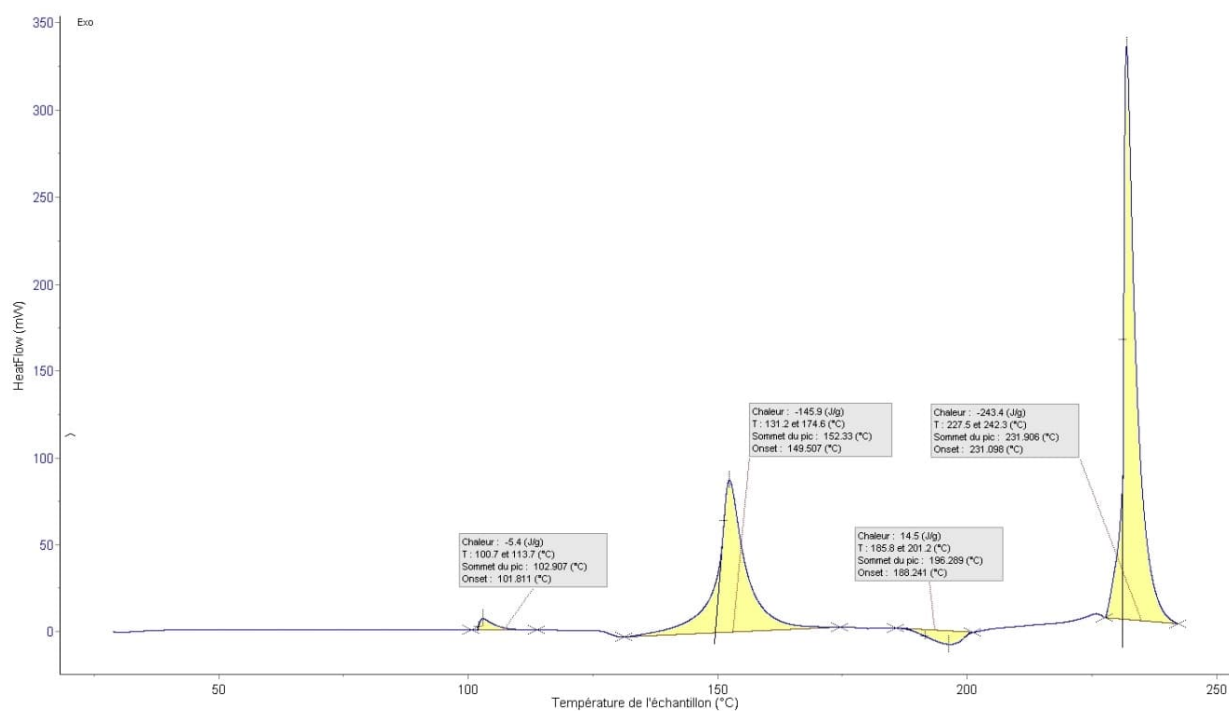


Figure 17 - Thermogramme de l'essai C80 4 sur le mélange ATCC et caroat sous air humide

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

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

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

3.4.1.3 Résultats des essais en ARSST

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

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

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	ATCC 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : - Entre 200 et 290 °C ; - Entre 307 et 405 °C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 228 °C/min
2	ATCC (50 %) + caroat (50 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : - Entre 110 et 175 °C ; - Entre 230 et 360°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 1 240 °C/min
3	ATCC (82,5%) + eau (17,5 %) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : - Entre 102 et 123 °C ; - Entre 190 et 350°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 160 °C/min
4	ATCC (40,5 %) + caroat (40,5 %) + eau (19%) 2°C/min – Tamb à 400 °C	Deux réactions exothermiques : - Entre 65 et 100 °C ; - Entre 145 et 300°C La vitesse maximale de montée en température mesurée est de 488 °C/min

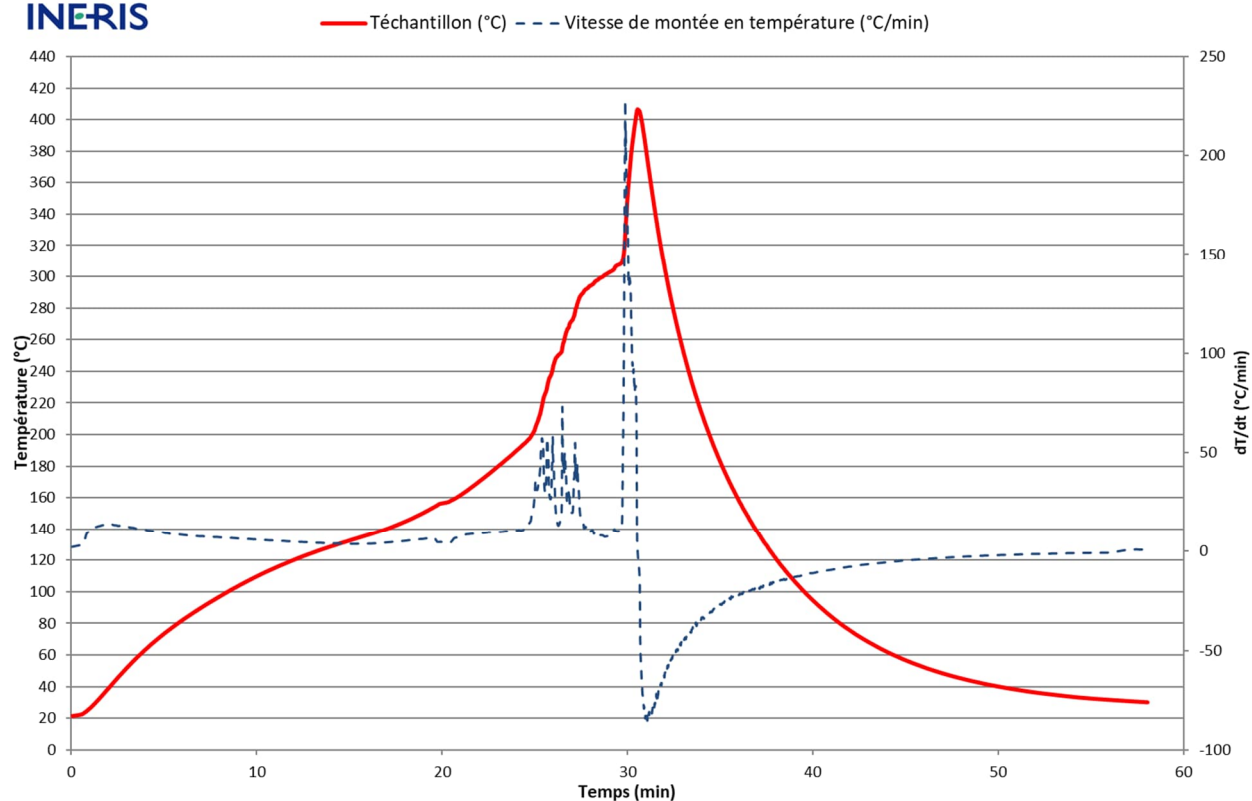


Figure 18 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 1 sur l'ATCC

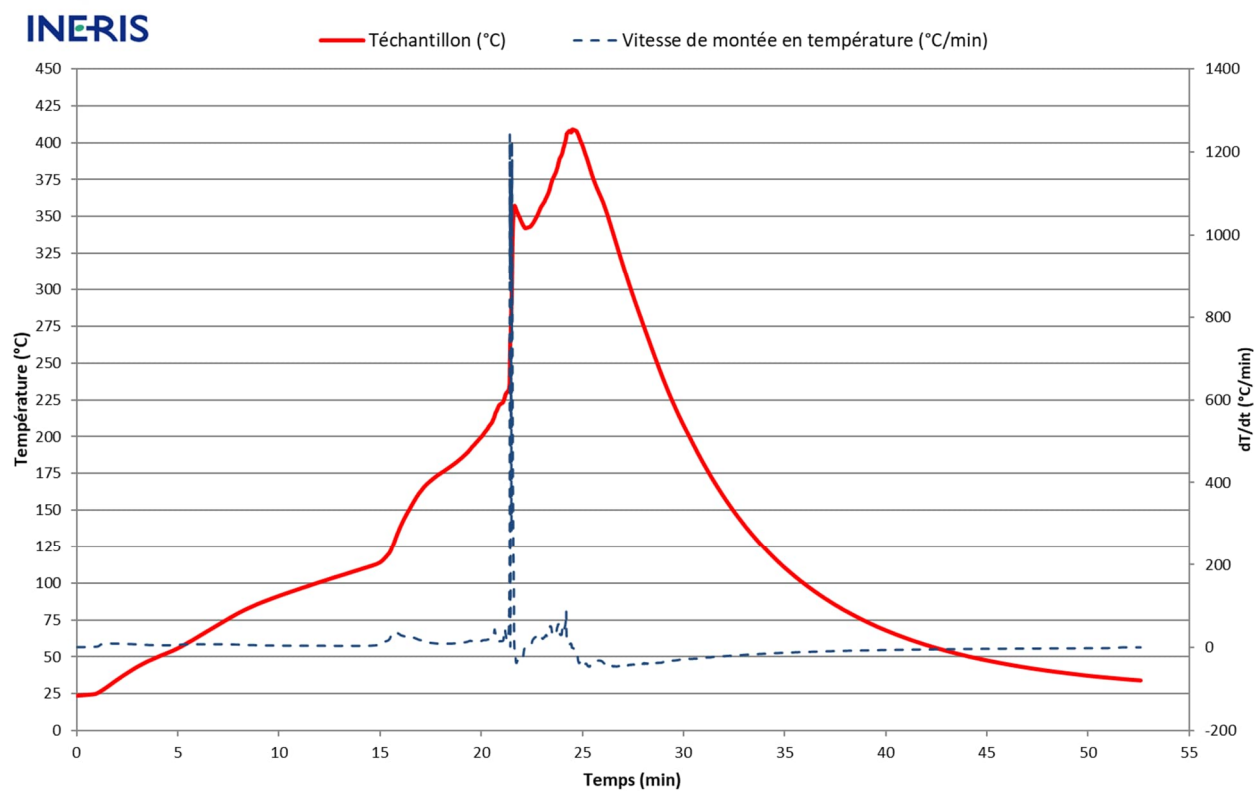


Figure 19 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 2 sur le mélange ATCC et carot

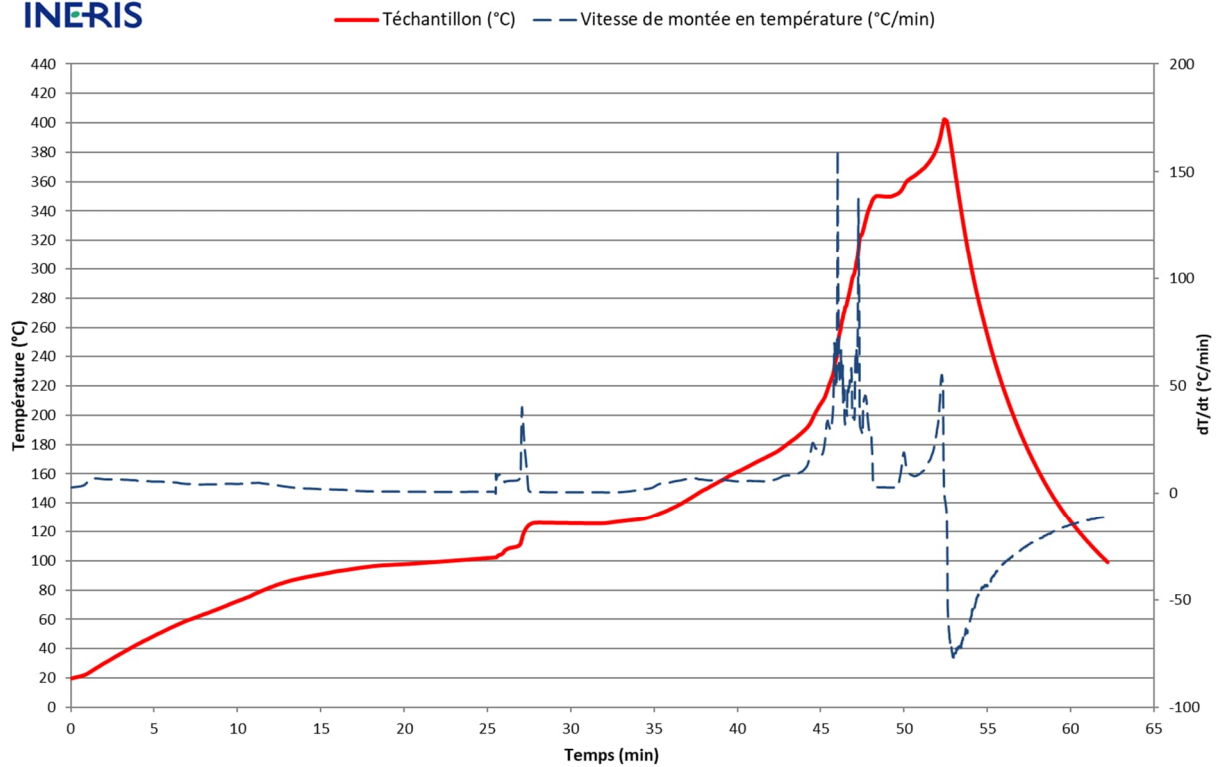


Figure 20 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 3 sur le mélange ATCC et eau

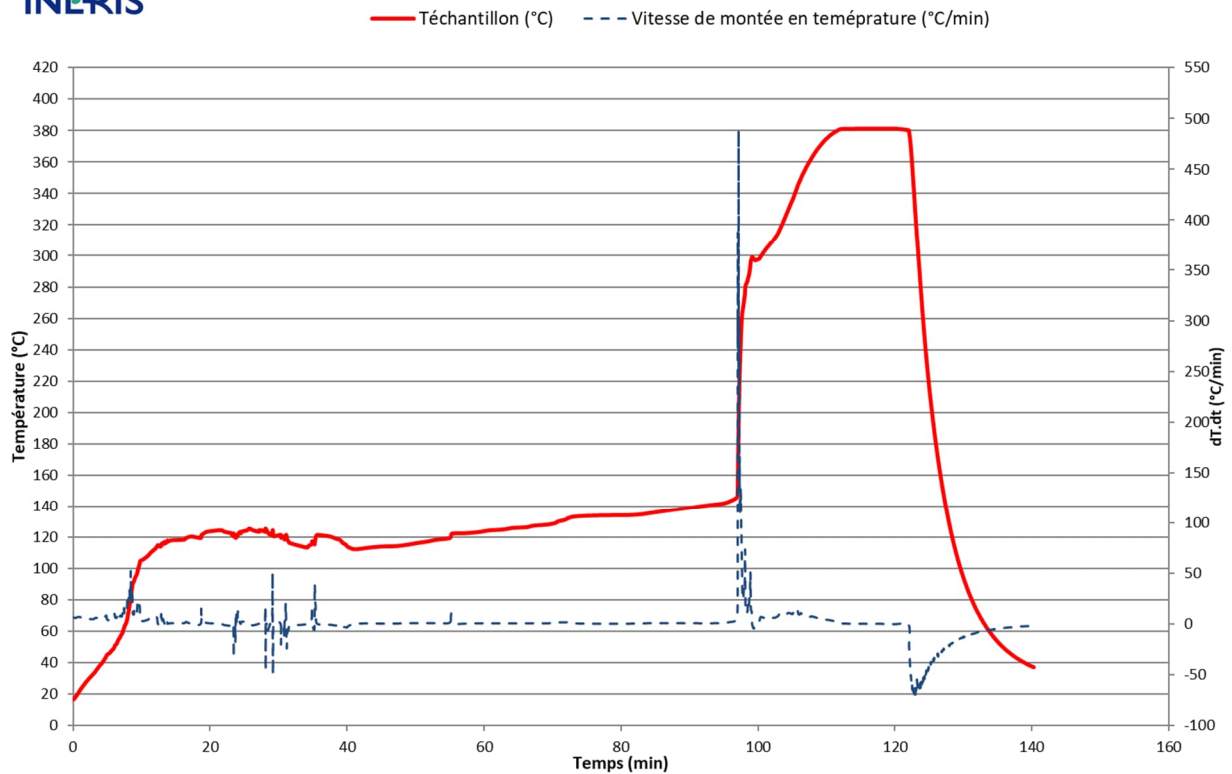


Figure 21 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 4 sur le mélange ATCC, carot et eau

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

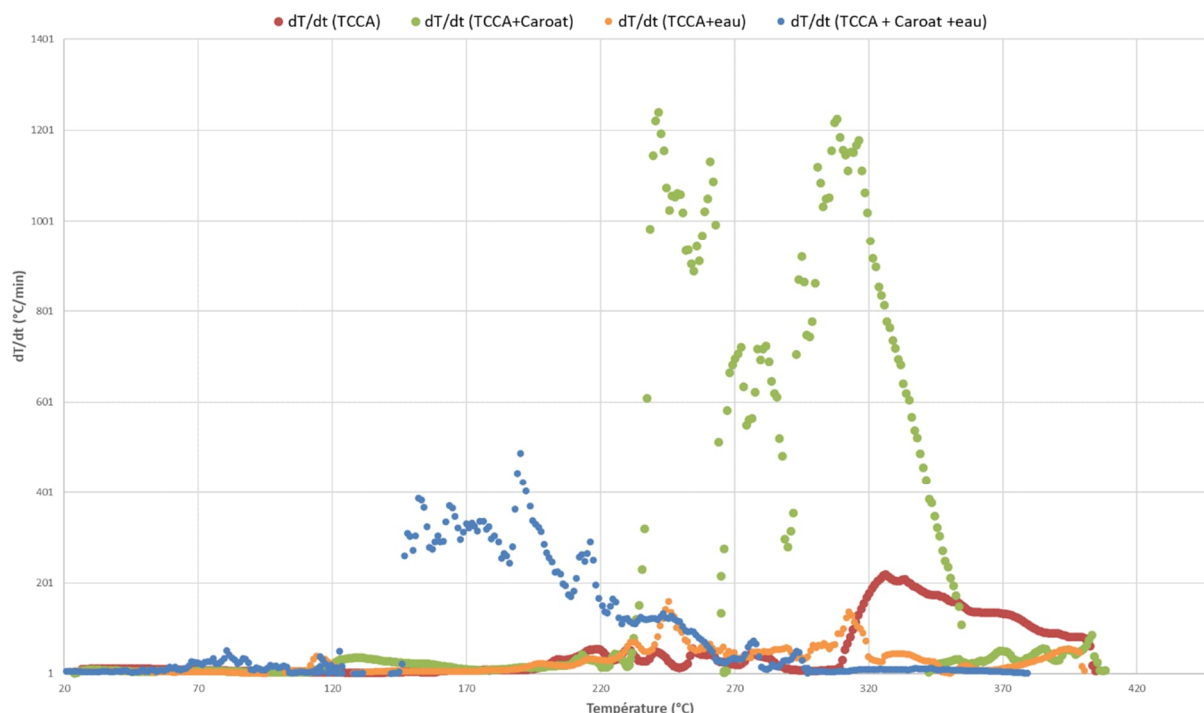


Figure 22 - Comparaison des vitesses de montée en température

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

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

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

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

3.4.2 Etape 2

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

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

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

3.4.2.1 Résultats des essais en DSC

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

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

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

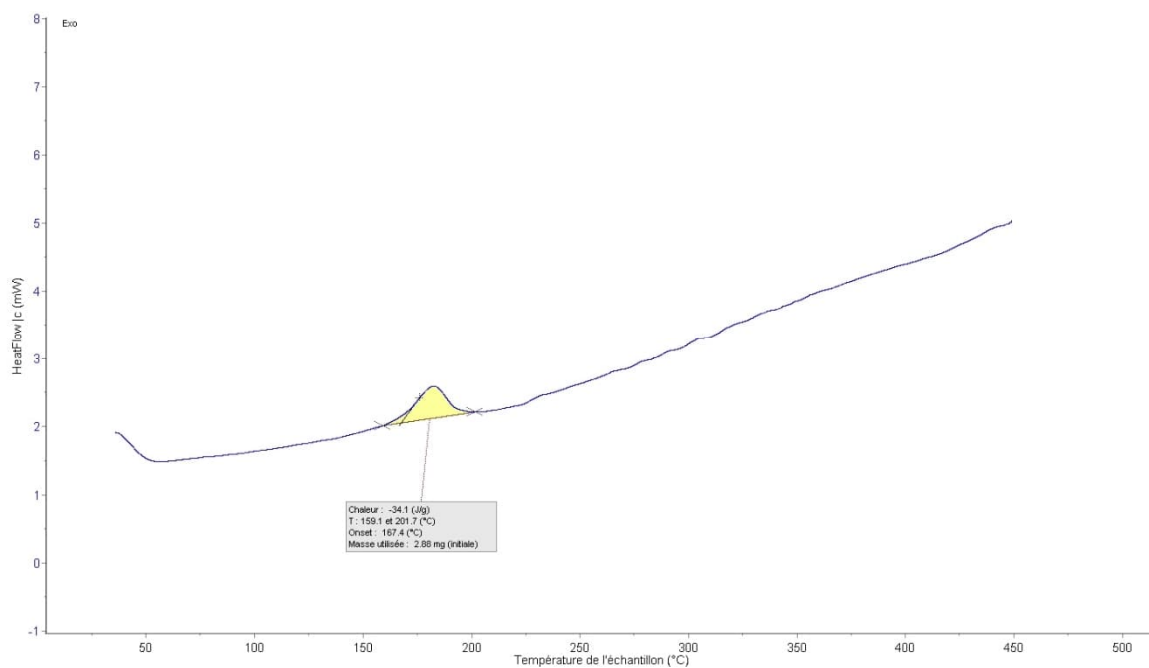


Figure 23 - Thermogramme de l'essai DSC 6 sur la graisse

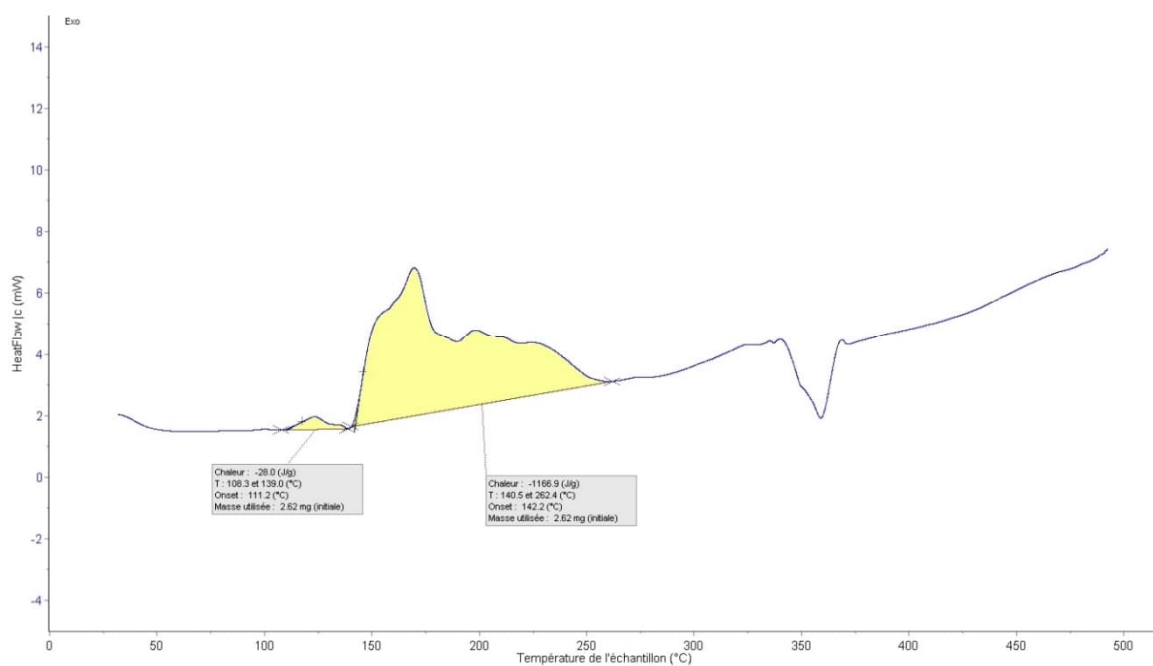


Figure 24 - Thermogramme de l'essai DSC 7 sur chlore choc

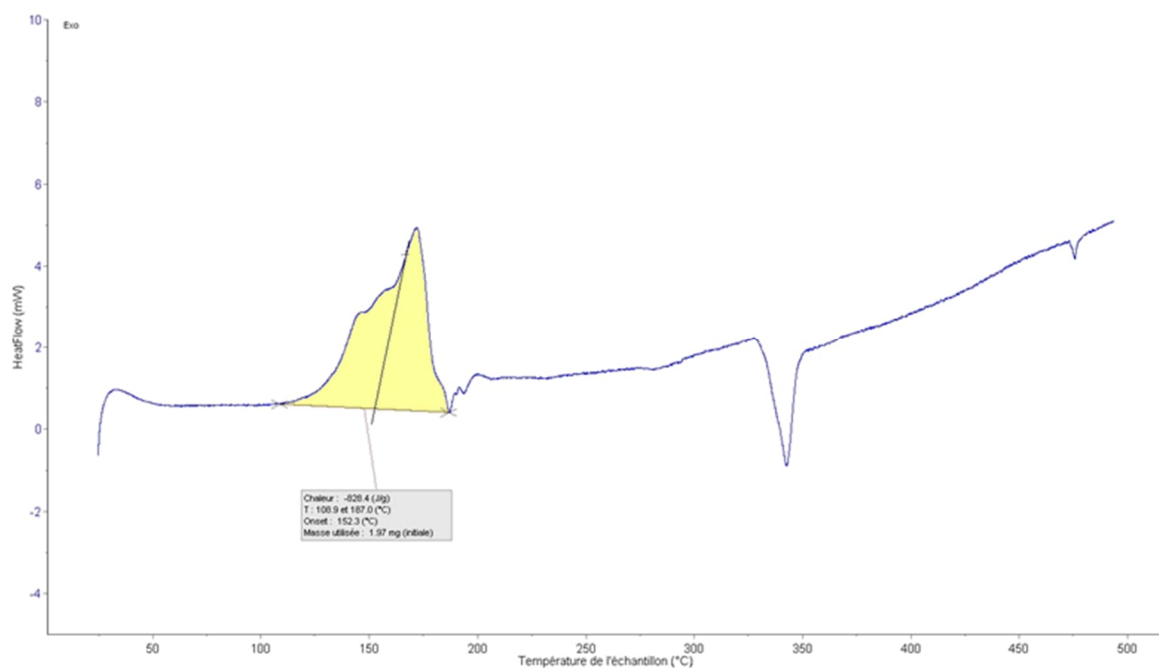


Figure 25 - Thermogramme de l'essai DSC 8 sur le mélange chlore choc et graisse

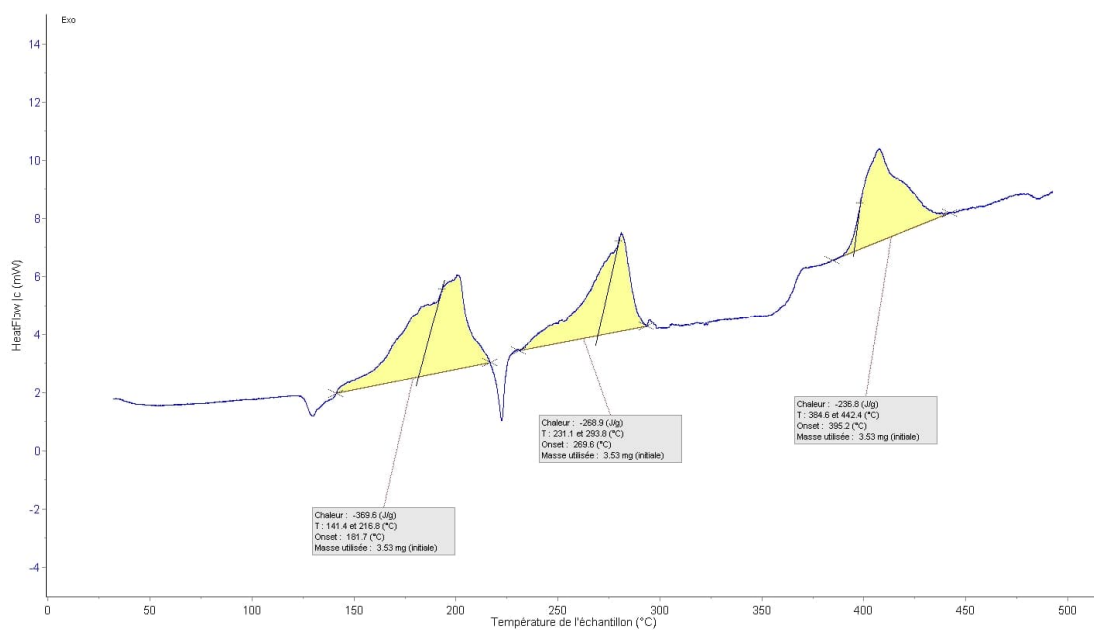


Figure 26 - Thermogramme de l'essai DSC 9 sur le chlore lent

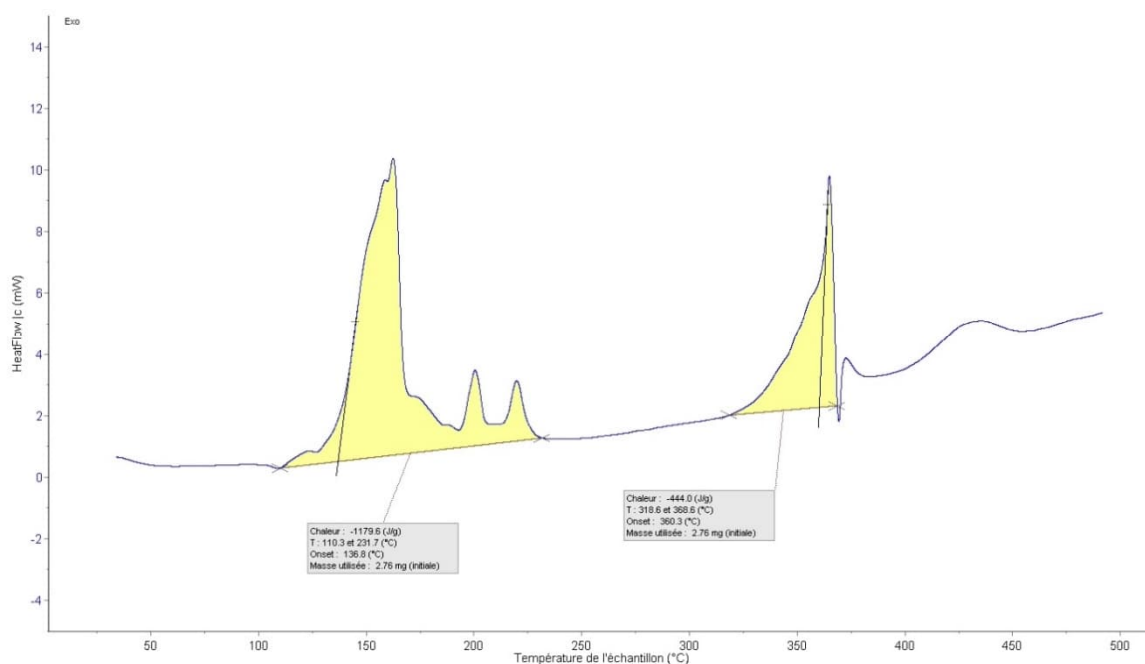


Figure 27 - Thermogramme de l'essai DSC 10 sur le mélange chlore lent et graisse

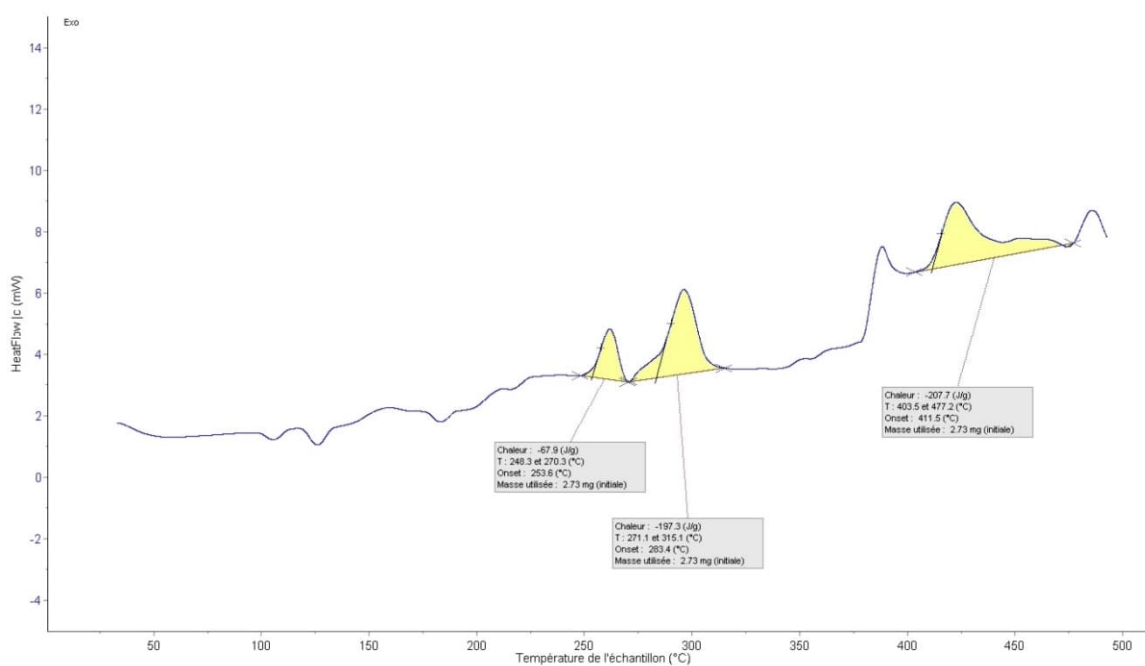


Figure 28 - Thermogramme de l'essai DSC 11 sur le chlore multifonction

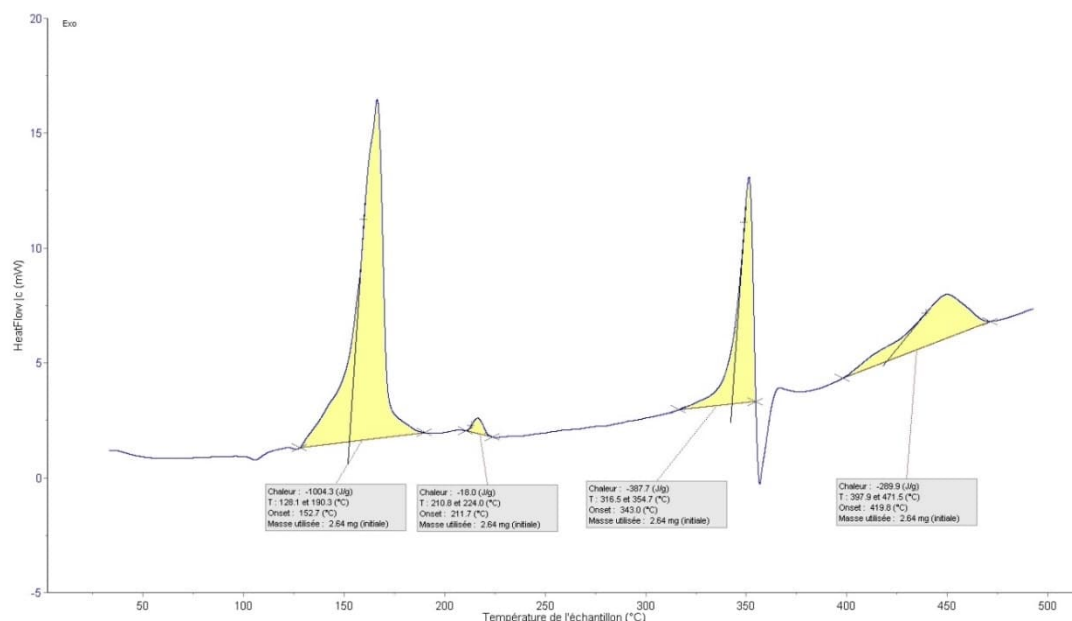


Figure 29 - Thermogramme de l'essai DSC 12 sur le mélange chlore multifonction et graisse

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

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

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

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

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

3.4.2.2 Résultats des essais en ARSST

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

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

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

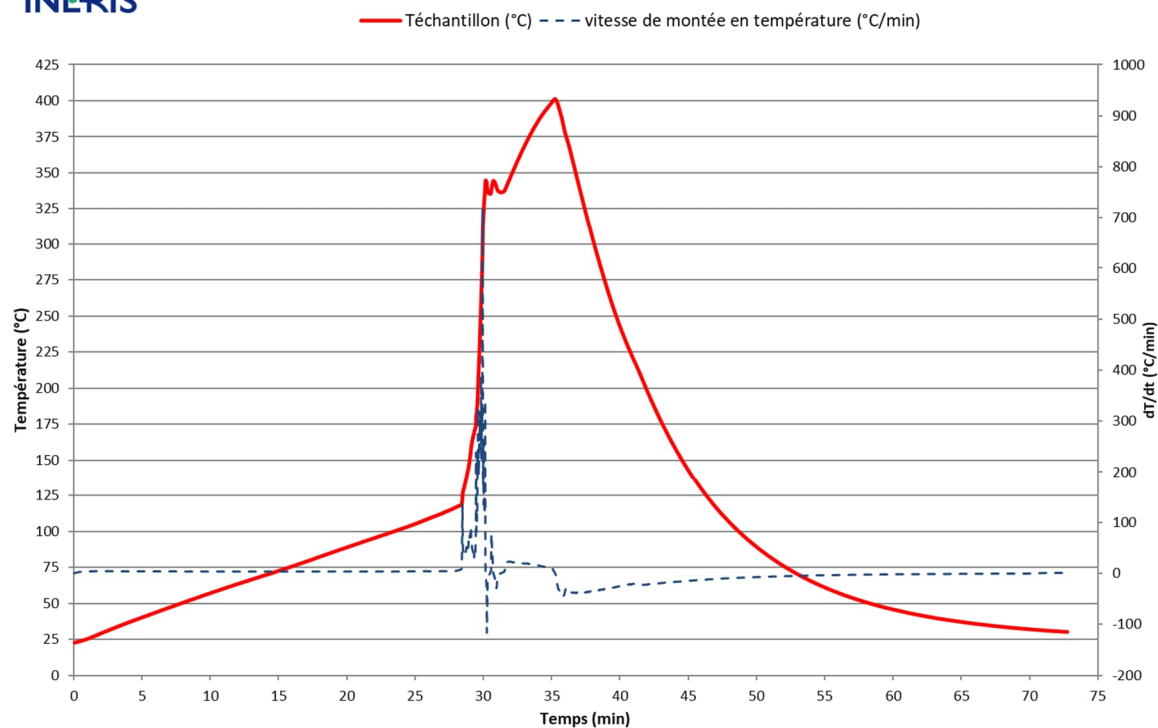


Figure 30 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 5 sur le mélange chlore choc et caroat

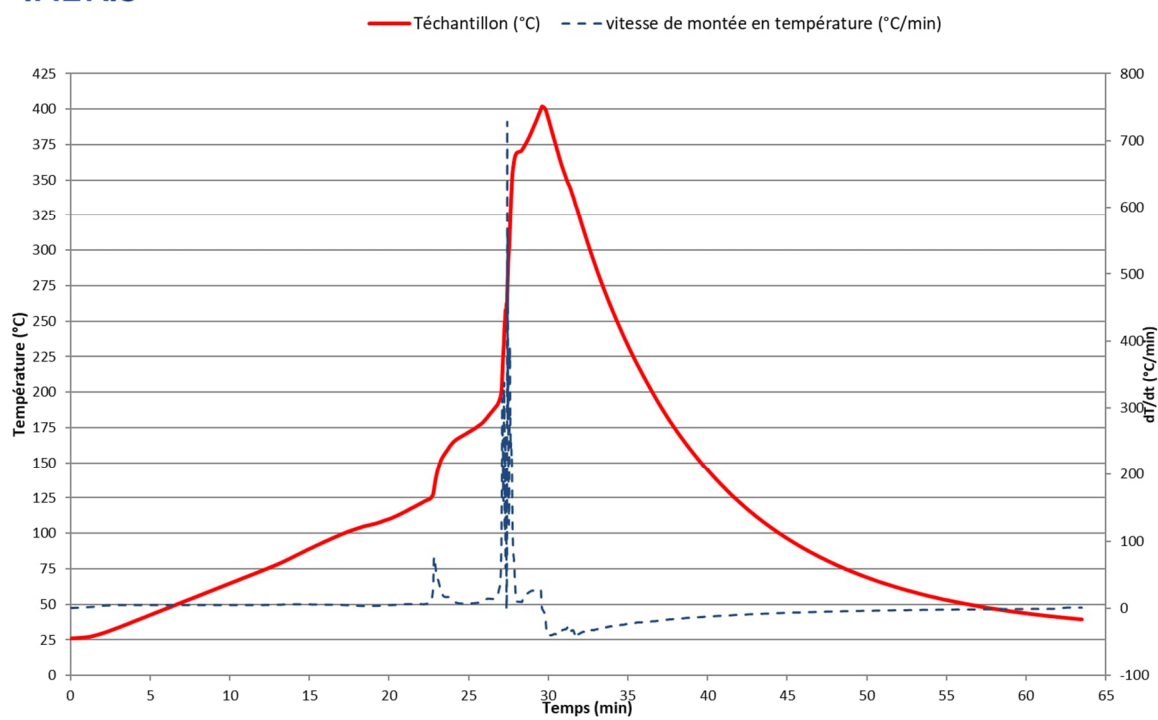


Figure 31 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 6 sur le mélange chlore multifonction et caroat

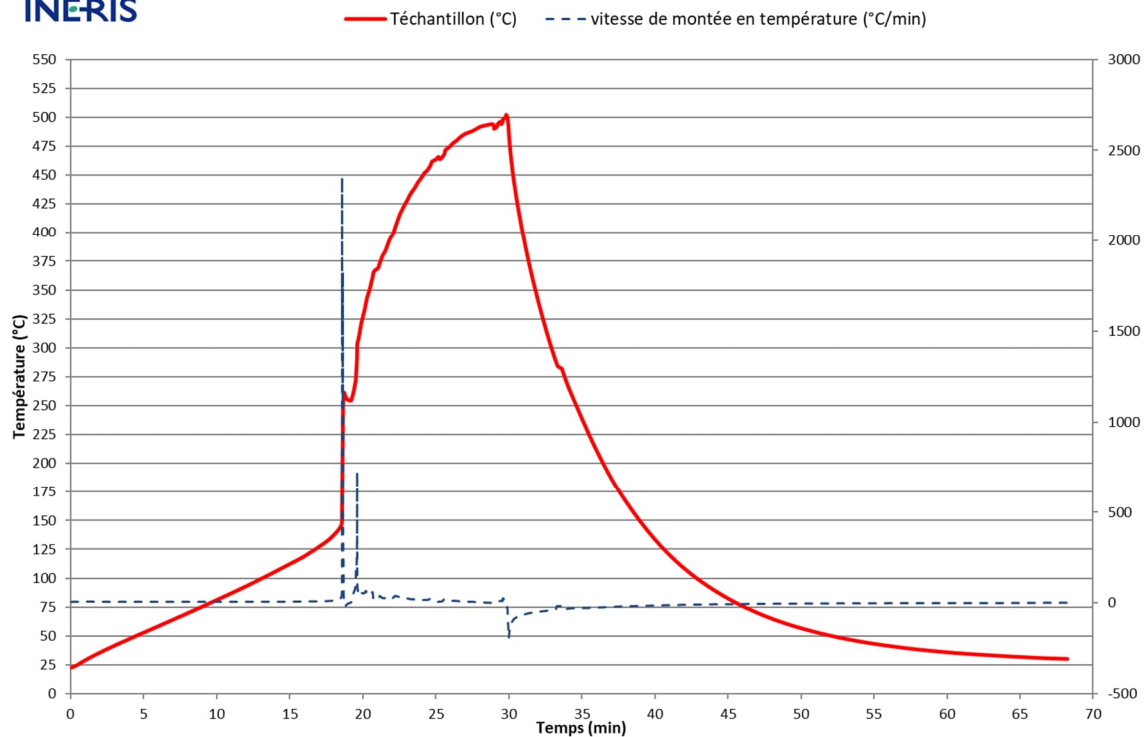


Figure 32 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 7 sur le mélange chlore lent et carotat

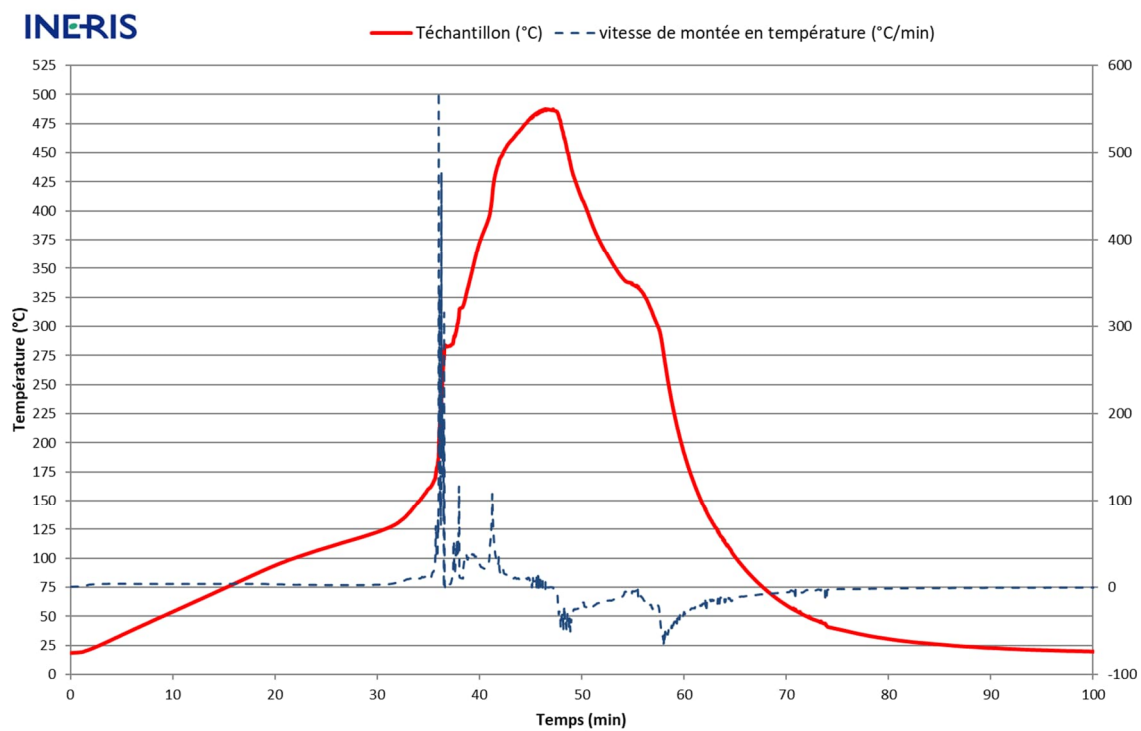


Figure 33 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 8 sur le chlore lent

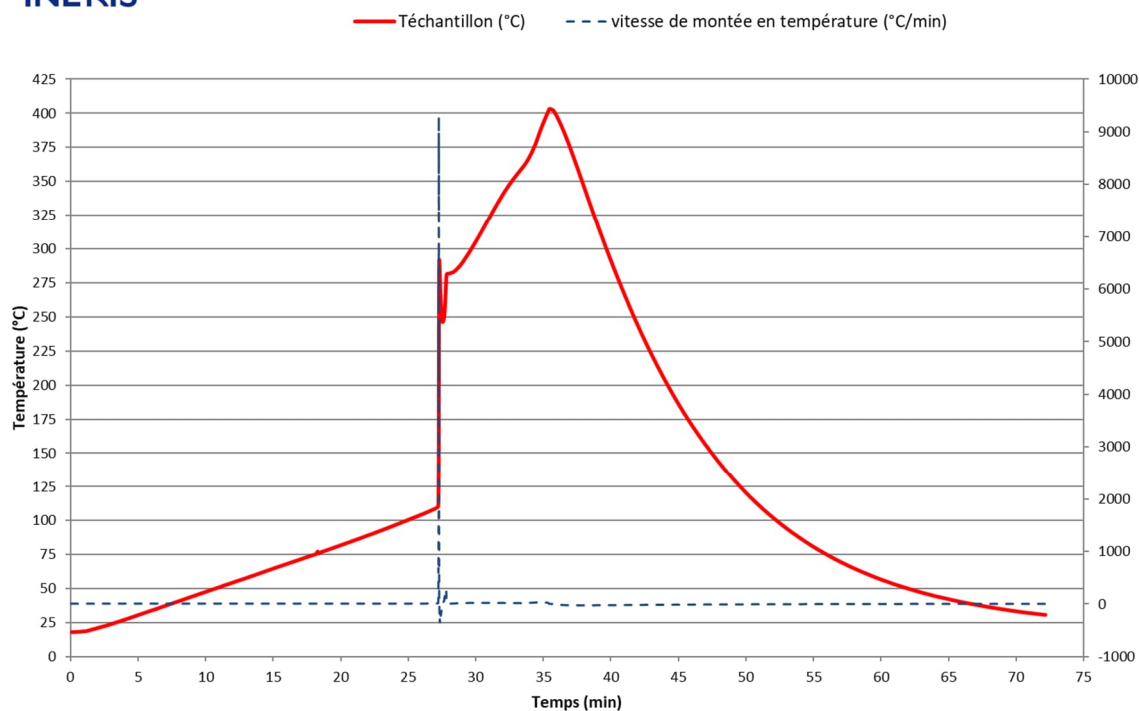


Figure 34 - Courbe de résultats de l'essai ARSST 9 sur le mélange de chlore lent et de graisse

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

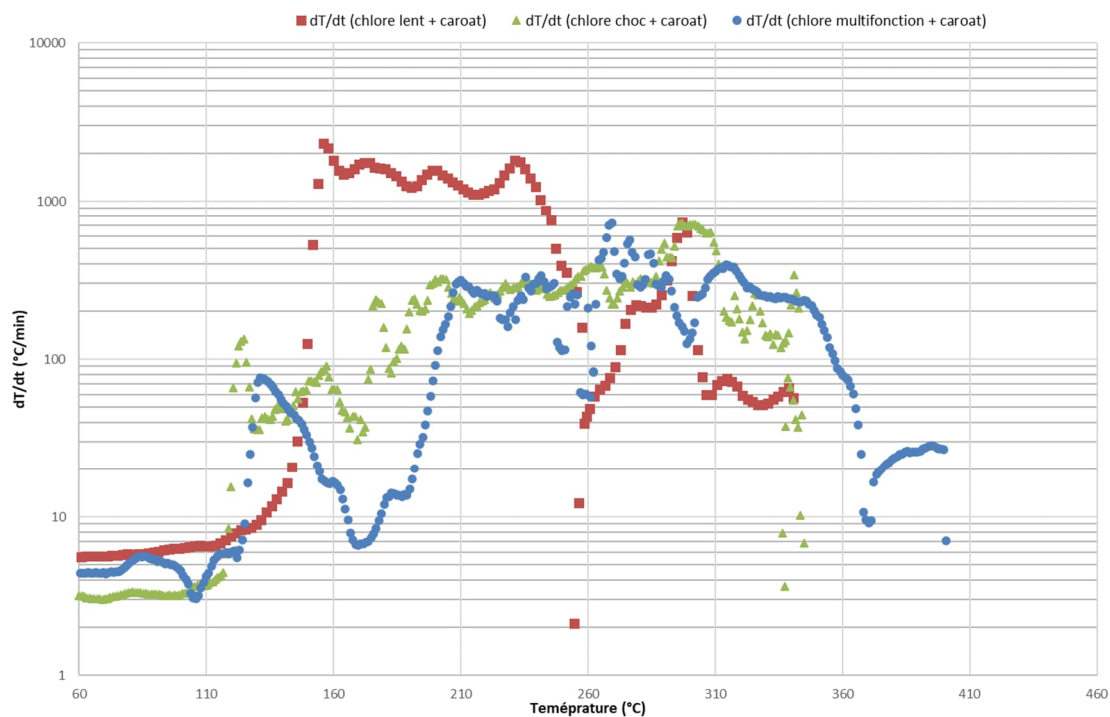


Figure 35 - Comparaison des profils de montée en température en fonction de l'échantillon

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

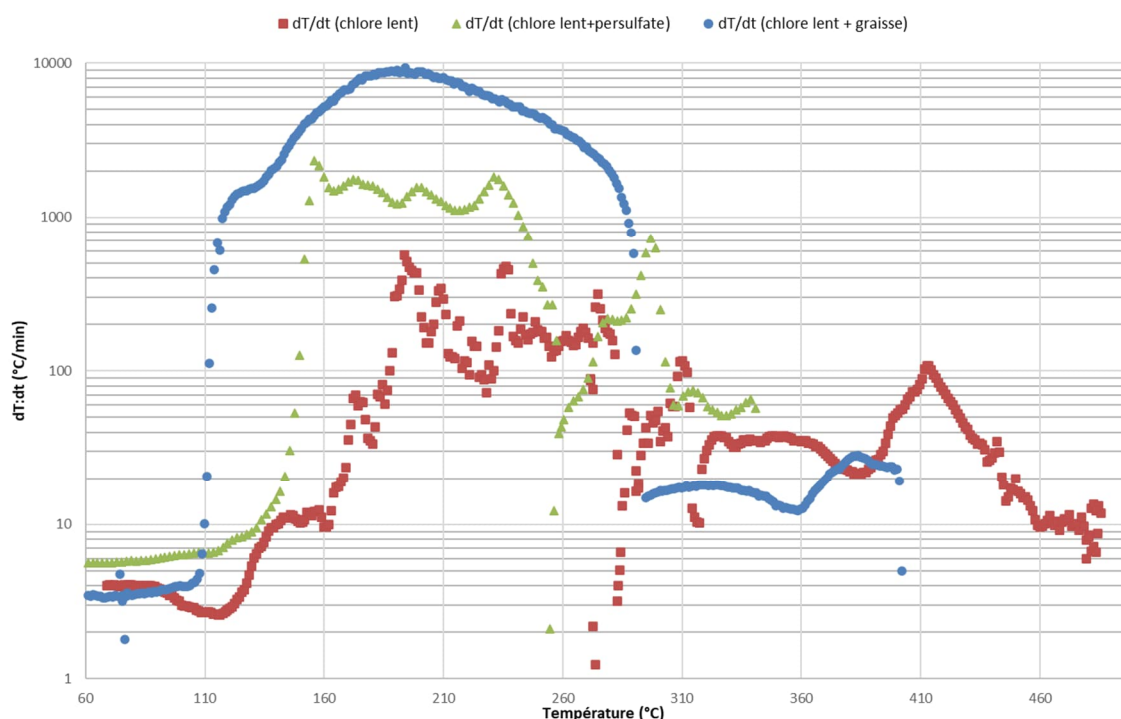


Figure 36 - Comparaison des profils de montée en température en fonction du contaminant

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

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

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

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

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

3.4.2.3 Résultats des essais en VSP2

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

INERIS

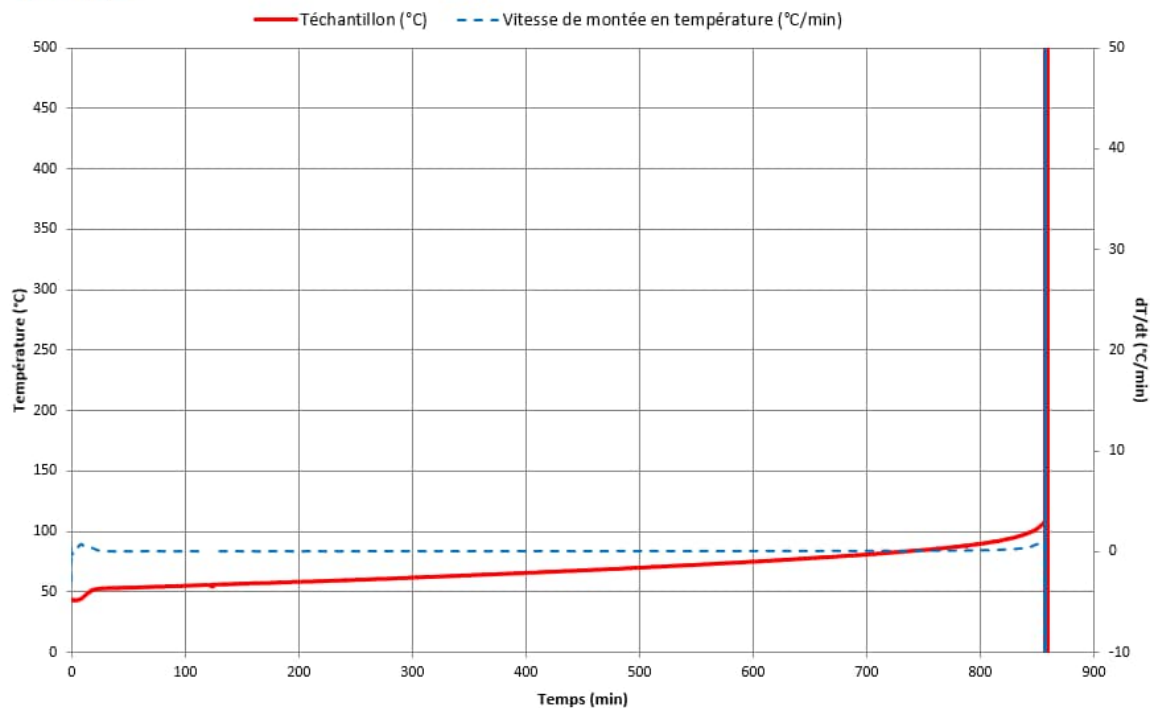


Figure 37 - Courbe de résultats de l'essai en VSP2 sur le scénario 1

INERIS

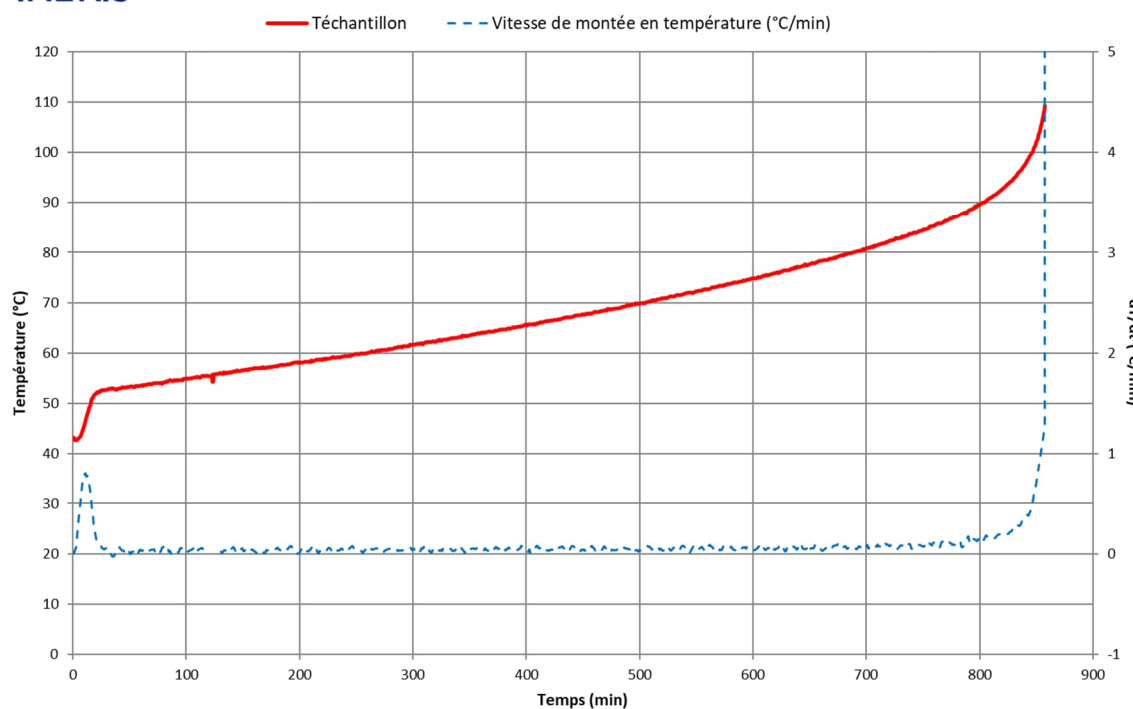


Figure 38 - Zoom sur les résultats avant emballement

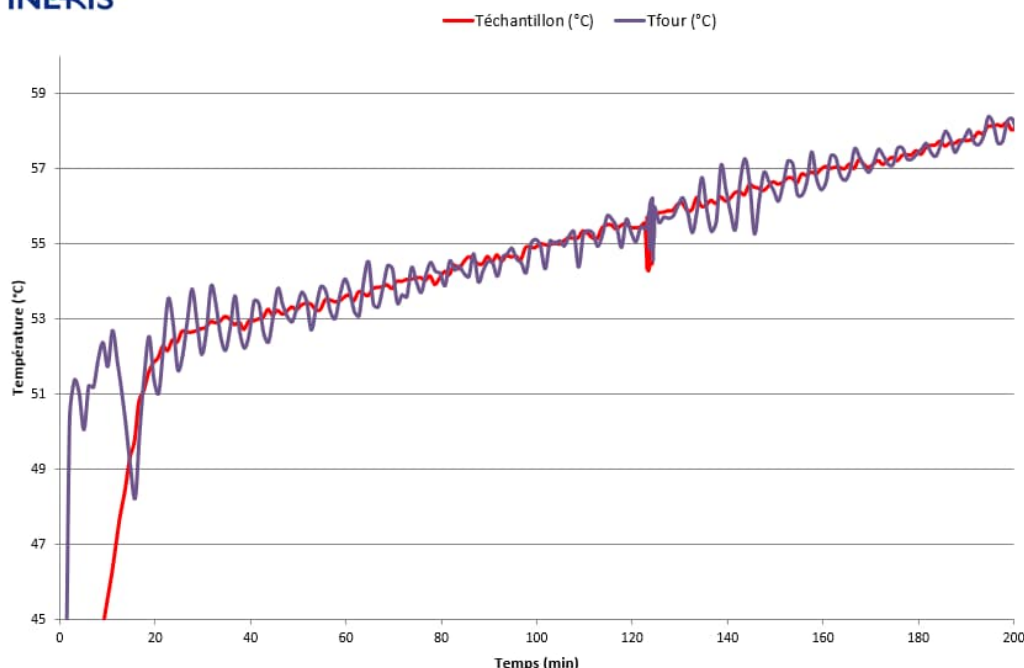


Figure 39 - Zoom sur l'évolution de la température de l'échantillon et du four

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

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

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

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

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

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

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

4 Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5 Références

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

Annexes

Liste des annexes :

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

Mission conjointe BEA-RI - INERIS

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

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

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

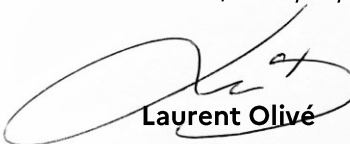
En pratique, il serait demandé à l'INERIS, après un déplacement sur site :

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

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

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

Fait à la Défense, le 22/05/2024



Laurent Olivé

