



(ID Modèle = 454913)

Ineris - 206627 - 2741925 - v2.0

28/09/2022

Appui à l'expertise de l'incident survenu sur le site de Manuco à Bergerac le 3 septembre 2021

BEA-RI

PRÉAMBULE

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

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

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

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

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Générale

Rédaction : VILLEMUR Claire ; DELBAERE THIERRY; PETIT LUCAS

Vérification : CHAUMETTE SYLVAIN; MARLAIR GUY

Approbation : Document approuvé le 28/09/2022 par BOUET REMY

Table des matières

1	Introduction	4
1.1	Déontologie.....	4
1.2	Contexte	4
1.3	Visite, réunions d'échange et échantillons	4
1.3.1	Visite sur le site de Manuco.....	4
1.3.2	Réunions d'échange	4
1.3.3	Echantillons fournis à l'Ineris	4
2	Description de l'évènement et de l'installation concernée.....	5
2.1	Procédé de synthèse de la nitrocellulose	5
2.2	Parc acide et réservoir R30	5
2.3	Description succincte de l'évènement	7
3	Etude de l'Ineris.....	9
3.1	Demande du BEA-RI	9
3.2	Echantillons fournis à l'Ineris	9
3.3	Etude expérimentale.....	10
3.3.1	Démarche	10
3.3.2	Recherche de phénomènes exothermiques	11
3.3.3	Caractérisation de la génération de gaz.....	13
3.3.4	Caractérisation des produits de réaction	16
3.4	Hypothèses sur les causes de l'accident.....	21
3.4.1	Scénario d'éclatement pneumatique lié à la réaction de dégradation de la résine par le mélange acide sulfonitrique.....	21
3.4.2	Scénario d'explosion liée aux propriétés d'inflammabilité et d'instabilité des produits de la réaction	22
4	Conclusion.....	26
5	Références	27
6	Annexes.....	28

1 Introduction

1.1 Déontologie

L'Ineris n'a jamais réalisé d'études pour le site Manuco à Bergerac.

1.2 Contexte

Le 3 septembre 2021, un réservoir de stockage d'un mélange d'acide sulfonitrique a explosé au sein de l'installation classée Seveso seuil haut exploitée par la société Manuco, située à Bergerac et dédiée à la fabrication de nitrocellulose énergétique pour les industries de la défense et civiles.

Un dégagement gazeux consécutif à la rupture du réservoir s'est produit sur plusieurs heures. Les secours extérieurs sont intervenus suite au déclenchement du POI. L'accident s'est produit lors du premier remplissage du réservoir de stockage à la suite d'une opération de pose de revêtement en résine sur ses parois internes, réalisée par la société TSI-FRANCE.

A la suite de cet évènement, une enquête technique a été ouverte par le BEA-RI (Bureau d'Enquêtes et d'Analyses sur les Risques Industriels). Au vu du contexte et des premières constatations, l'enquête s'est rapidement orientée vers l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre le mélange d'acide sulfonitrique et le revêtement à l'origine de l'explosion pneumatique du réservoir. Le BEA-RI a missionné l'Ineris par courriel en date du 10 septembre afin de confirmer par des analyses le caractère incompatible des produits mis en jeu et identifier les réactions chimiques pouvant expliquer les dégâts constatés sur les lieux de l'accident. Le courriel de demande est présenté en Annexe 1.

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

1.3 Visite, réunions d'échange et échantillons

1.3.1 Visite sur le site de Manuco

Dans le cadre de l'enquête, 2 ingénieurs de l'Ineris ont réalisé une visite du site de Manuco à Bergerac le 15 septembre 2021, en présence de 2 enquêteurs du BEA-RI, 2 officiers des sapeurs-pompiers (SDIS24) ainsi que d'un inspecteur de la DREAL.

1.3.2 Réunions d'échange

Une réunion d'échange entre l'Ineris, la société TSI-FRANCE et le BEA-RI s'est tenue le 29 septembre 2021. La société TSI-FRANCE a décrit le déroulement de la prestation réalisée pour Manuco. Lors de cette réunion, il a été convenu que la société TSI-FRANCE fournirait à l'Ineris des échantillons de résine réticulée, ainsi que des deux composants constitutifs de la résine (base et durcisseur).

Une réunion de restitution des résultats d'essais menés en laboratoire à l'Ineris en présence de Manuco, du BEA-RI ainsi que d'un expert en assurance, s'est tenue le 25 avril 2022.

Enfin, des réunions d'échange régulières ont eu lieu entre l'Ineris et le BEA-RI au cours de l'enquête.

1.3.3 Echantillons fournis à l'Ineris

Les échantillons qui ont permis de réaliser l'étude expérimentale à l'Ineris ont été fournis par Manuco et TSI-FRANCE. Les informations concernant ces échantillons sont détaillées en partie 3.2 du rapport.

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

2.1 Procédé de synthèse de la nitrocellulose

Sur le site de Bergerac, Manuco produit de la nitrocellulose énergétique à base de linters de coton ou de pulpe de bois, utilisée pour les poudres propulsives civiles et militaires.

La production s'effectue en continu, 24h/24, 7j/7. Le procédé consiste en la nitration de rouleaux de cellulose, introduits par transport pneumatique, après pesée, dans des réacteurs contenant un mélange d'acide sulfonitrique. La réaction de nitration est très rapide et exothermique. L'augmentation de la température du milieu réactionnel est limitée à 5°C par l'utilisation d'un grand volume de mélange acide, dont la masse est 40 à 50 fois supérieure à celle de la cellulose. Ensuite, la cellulose, nitrée, est essorée enessoreuse centrifuge pour la séparer de la phase liquide et lavée à contre-courant avec de l'eau. Enfin, elle est séchée en autoclave, puis raffinée (coupe mécanique). Des carbonates sont ajoutés dans une dernière étape pour diminuer l'acidité et ainsi augmenter la stabilité de la nitrocellulose. A la fin du procédé et lors de son conditionnement, la nitrocellulose contient encore 30 % d'eau. L'eau résiduelle permet de stabiliser la nitrocellulose, qui à l'état sec devient très sensible et peut s'auto-enflammer à basse température.

Les mélanges acides résiduels sont recyclés, avec réajustement par rajout d'acides neufs (sous forme d'acide nitrique et d'oléum, de l'acide sulfurique fumant), après une étape de distillation et filtration pour enlever les fibres de nitrocellulose. L'acide sulfonitrique est obtenu par mélange d'acide sulfurique concentré, d'acide nitrique concentré et d'oléum, selon des proportions variables en fonction du type de nitrocellulose fabriquée.

2.2 Parc acide et réservoir R30

L'incident a eu lieu dans un réservoir de stockage de la zone appelée « Parc acides » (cf. figure 1).

Le parc acide, qui correspond à la zone de stockage des acides, comprend 25 réservoirs de 100 m³ chacun, disposés sur 4 cuvettes de rétention. Sont stockés dans ces réservoirs :

- Les matières premières provenant de fournisseurs : acide nitrique concentré, acide sulfurique concentré, oléum ;
- Les mélanges sulfonitriques avant envoi à la nitration, préparés à partir des acides recyclés auxquels est réalisé un appoint de matière première ;
- L'acide sulfonitrique résiduel récupéré après nitration ;
- Les acides sulfurique et nitrique récupérés séparément après distillation de l'acide sulfonitrique récupéré et non utilisé.



Figure 1. Photo du parc acides

Le réservoir concerné par l'incident est le réservoir R30, destiné à contenir le mélange d'acide sulfonitrique (acide sulfurique 65% en masse, acide nitrique 25%, eau 10%) préparé avant envoi à la nitration. Le réservoir est un cylindre en acier inoxydable 304 L datant de plusieurs dizaines d'années.

Le réservoir est équipé :

- D'un agitateur mécanique, comme l'ensemble des réservoirs contenant des acides recyclés, afin d'éviter l'accumulation des fibres de nitrocellulose résiduelles en bas des réservoirs, susceptible de représenter un risque pyrotechnique. La marche du moteur d'agitation est enregistrée.
- De sondes de niveau (très haut).
- D'une garde hydraulique évitant la mise en pression ou dépression du réservoir lors des opérations de transfert par pompage (protection à +/- 100 mbar). Le réservoir est à la pression atmosphérique. La garde hydraulique est un dispositif passif constitué d'un évent qui trempe dans un liquide (huile minérale compatible avec les acides) afin d'éviter le passage de gaz. Par ailleurs, le réservoir est relié à un réseau d'assainissement : un ventilateur capte les vapeurs du ciel gazeux et les dirige vers un dispositif d'abattage composé de 3 colonnes d'absorption.

Le remplissage du réservoir est automatisé, l'ouverture des vannes éléments neufs est enregistrée. Le réservoir n'est pas équipé de sonde de température.

Les réservoirs d'acides présentant des signes de corrosion, une démarche de pose de revêtement protecteur sur les parois internes des réservoirs, de type « résine époxy », a été entamée par Manuco en 2021, afin de prolonger leur durée de vie. Deux réservoirs, R30 et R18, ont été choisis pour démarrer le processus. Manuco a ainsi fait appel à la société TSI-FRANCE pour réaliser la pose du revêtement, en spécifiant la nature des mélanges mis en œuvre dans les deux réservoirs (R18 acide sulfurique (86-93 %) ; R30 acide sulfurique/ acide nitrique (65-25 %)), ainsi que la température des mélanges (environ 35-40°C). A noter que TSI-FRANCE utilise les produits fabriqués par la société américaine Chesterton.

Une première pose a été réalisée en mai 2021. La pose de la résine s'effectue après rinçage et sablage de la cuve, par application des deux composants, une base et un durcisseur, dosés en continu par un système de pompe et pistolet pour l'application. La pose n'a pas été concluante : des défauts visuels ont été constatés, pouvant être dus à un défaut de dosage des deux composants (excès de base) entraînant une mauvaise réticulation de la résine. La pose du revêtement a donc été entièrement reprise sur R18 et en partie sur R30 en juillet et août 2021 (cf. figure 2). Les deux réservoirs ont été remis en service le 3 septembre.



Figure 2. Photo de l'intérieur du réservoir R30 après pose de la résine et avant l'accident

2.3 Description succincte de l'évènement

2.3.1.1 Déroulement de l'incident

Le 3 septembre, le réservoir R30 était rempli pour la première fois après la pose du revêtement.

Le remplissage a commencé à 10 h avec l'introduction de 10 tonnes d'acide sulfurique. Puis, 120 tonnes d'acide sulfonitrique recyclé ont été ajoutées à partir de 11h30 jusqu'à 19 h. Environ 30 tonnes d'acides neufs (acide sulfurique concentré, acide nitrique concentré et oléum) devaient ensuite être introduites pour atteindre un mélange de 160 tonnes (65 % acide nitrique, 25 % acide sulfurique et 10 % d'eau). L'incident est survenu avant l'introduction de ces 30 tonnes. La composition du mélange acide sulfonitrique était proche de la composition finale.

Un bruit d'explosion a été entendu au niveau du parc acide à 23h20 (soit environ 13h30 après le début de l'ajout d'acide sulfurique et 12 h après le début de l'ajout d'acide sulfonitrique) et des fumées blanches s'échappant du réservoir R30 ont été observées. Les secours extérieurs sont intervenus suite au déclenchement du POI. Des rideaux d'eau ont été déployés pour limiter la dispersion du nuage de gaz. Des analyses par tubes Drägers, sensibles à l'acide nitrique, ont été réalisées pour tenter d'identifier la nature de l'émission gazeuse, les résultats se sont révélés négatifs. L'émission gazeuse s'est poursuivie jusqu'au matin, où des vapeurs jaunes ont été constatées. Une mesure de température a été effectuée sur la paroi extérieure de la cuve, aucune anomalie de température n'a été constatée.

L'émission gazeuse s'est terminée après vidange complète du réservoir dans 3 autres cuves du parc acide et introduction de mousse dans le réservoir.

2.3.1.2 Dégâts observés

Les dommages suivants ont été observés (cf. figure 3) :

- Déchirure de la soudure de liaison virole supérieure – dôme du réservoir sur environ 1/4 de la circonférence et soulèvement de la paroi du dôme à ce niveau ;
- Plusieurs déformations localisées des parois du réservoir ;
- Rupture de 2 des 3 ancrages du réservoir au sol ;
- Fissuration des 4 portiques en béton sur lesquels reposent les agitateurs du réservoir et des deux réservoirs voisins.

A l'intérieur du réservoir, on constate un dépôt noirâtre sur de larges surfaces mais uniquement localisé au niveau des parties du réservoir exposées au ciel gazeux.



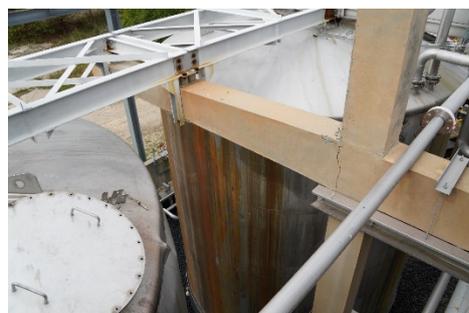
a. Cuve accidentée (au centre)



b. Déchirure de la soudure du dôme



c. Rupture d'ancrages au sol



d. Fissuration des portiques en béton



e. Etat de l'intérieur de la cuve après accident

Figure 3. Photos des dégâts observés après accident

2.3.1.3 Premières hypothèses

Il n'a pas été constaté de dysfonctionnement concernant l'agitation, la ventilation et le fonctionnement des vannes d'ajout de produits avant et au moment de l'incident.

L'exploitant a par ailleurs écarté la possibilité de présence de nitrocellulose en quantité anormale dans le réservoir car aucune anomalie n'a été détectée au niveau du filtre de séparation de l'acide et de la nitrocellulose en aval de la nitration. De même, il n'a pas été constaté de présence d'objets étrangers de nature organique (ex. chiffon) laissés dans le réservoir qui auraient pu déclencher une réaction violente exothermique ou métallique (ex. outil) ayant pu former de l'hydrogène qui se serait enflammé par l'énergie apportée par l'agitateur.

Une première analyse du déroulé de l'accident et des dégâts observés ont orienté les hypothèses vers l'éclatement pneumatique en partie haute du réservoir, avec ou sans élévation de température, par augmentation de pression due à une réaction incompatible exothermique entre le mélange acide et la résine générant des vapeurs ou des gaz.

D'ailleurs, une observation étaye au moins partiellement cette orientation dans la recherche des causes de l'incident : peu avant l'explosion, lors de l'échantillonnage de l'acide sulfonitrique pour un contrôle de qualité, il avait été constaté que le mélange avait une couleur anormale, grisâtre, couleur de la couche superficielle de la résine.

3 Etude de l'Ineris

3.1 Demande du BEA-RI

Au regard des premières constatations, l'enquête s'est orientée vers l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre le mélange acide sulfonitrique et le revêtement en résine époxy à l'origine de l'explosion pneumatique du réservoir. Le BEA-RI a missionné l'Ineris afin de confirmer par une étude expérimentale le caractère incompatible des produits mis en jeu et identifier les réactions chimiques pouvant expliquer les dégâts constatés sur les lieux de l'accident.

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

3.2 Echantillons fournis à l'Ineris

Les échantillons utilisés pour l'étude expérimentale ont été fournis par les sociétés Manuco et TSI-FRANCE.

Les informations concernant les divers échantillons reçus et testés sont résumées dans le tableau 1. Les photographies des échantillons sont présentées en figure 4.

Echantillon	Fournisseur	Date de réception	Référence INERIS	Aspect
Mélange Acide sulfonitrique R29	Manuco	24/09/2021	21AT080	Liquide
Mélange Acide sulfonitrique R29	Manuco	06/01/2022	22AD911	Liquide
Plaque de résine 1 face rouge / 1 face grise	TSI-FRANCE	05/10/2021	21AT264	Solide
Cartouche de base	TSI-FRANCE	05/10/2021	21AT269	Liquide
Cartouche de durcisseur	TSI-FRANCE	05/10/2021	21AT270	Liquide

Tableau 1. Références et caractéristiques des échantillons fournis

Les deux échantillons de mélange d'acide sulfonitrique fournis par Manuco, de même composition, correspondent à un mélange d'acides représentatif du mélange présent dans la cuve R30 au moment de l'incident, qu'il n'a pas été possible de prélever, en raison des procédures d'intervention (répartition du mélange impliqué dans d'autres cuves, puis injection de mousse dans la cuve).

Les échantillons de mélange d'acide sulfonitrique ont été fournis avec des certificats d'analyse détaillant leur composition :

- Echantillon reçu le 24/09/21 : 66,26 % de H₂SO₄, 25,21 % de HNO₃ et 8,2 % d'eau, 0,33 % de vapeur nitreuse ;
- Echantillon reçu le 06/01/2021 : 66,42 % de H₂SO₄, 25 % de HNO₃ et 8,37 % d'eau, 0,23 % de vapeur nitreuse.

Les documents suivants ont été fournis avec les échantillons par TSI-FRANCE :

- Fiche de données de sécurité ARC S4+ Base ;
- Fiche de données de sécurité ARC S4+ Durcisseur ;
- Fiche technique ARC S4+ ;
- Mode d'emploi ARC S4+.



a. Echantillon d'acide sulfonitrique



b. Cartouches de base, de durcisseur, échantillons de résine réticulée sous forme de plaque et de pastilles (non utilisées pour les essais)

Figure 4. Photos des échantillons reçus à l'Ineris

3.3 Etude expérimentale

3.3.1 Démarche

L'Ineris a réalisé différents essais afin d'identifier et caractériser d'éventuelles réactions d'incompatibilité entre les substances impliquées dans l'accident.

On parle d'« incompatibilité chimique » entre deux substances ou plus, qu'il s'agisse de produits chimiques ou de matériaux, lorsque leur mise en contact conduit à la réalisation d'une réaction chimique dangereuse, c'est-à-dire qui représente une source potentielle de dommage pour l'environnement dans lequel elle se déroule. Une réaction chimique « dangereuse » se traduit généralement par la libération d'énergie thermique et/ou la formation de produits de réaction aux propriétés dangereuses (gazeux, inflammables, toxiques, instables...). La cinétique et l'avancement de la réaction sont également des facteurs déterminants du risque consécutif induit : des dommages peuvent être observés si la vitesse et les quantités de libération et de formation d'énergie et/ou de produits dangereux sont trop élevées pour permettre leur adsorption par le milieu environnant.

L'Ineris a ainsi recherché d'éventuels effets exothermiques et de génération de gaz liés à la mise en contact des substances en jeu et analysé les produits de réaction. Différentes interactions ont été étudiées :

- Le mélange d'acide sulfonitrique avec la résine dite « conforme », à partir d'échantillons de plaque de résine fournie par TSI-France, fabriquée avec un ratio de base et de durcisseur conforme aux spécifications, c'est-à-dire un ratio massique de 1,9 (base) / 1 (durcisseur).
- Le mélange d'acide sulfonitrique avec les composants isolés de la résine, la base et le durcisseur, ainsi qu'avec des échantillons de résine « non conforme » préparés à l'Ineris, en suivant le protocole décrit dans la fiche technique de la résine mais en utilisant un excès de base par rapport au ratio base / durcisseur conforme, afin d'étudier le rôle dans l'incident de la malfaçon constatée lors de la première pose de résine dans le réservoir R30.

Les mises en contact ont été réalisées à 35°C, température supposée du mélange d'acide sulfonitrique dans le réservoir R30 au moment de l'accident.

Enfin, pour des raisons pratiques, les mises en contact d'acide sulfonitrique et de résine ont été réalisés dans des proportions massiques de l'ordre de 100, c'est-à-dire 100 fois plus d'acide sulfonitrique que de résine. La proportion réelle estimée dans le réservoir R30 est de 3015 (quantité estimée de résine déposée sur les parois internes : 56kg, quantité du mélange acide sulfonitrique : 130 tonnes).

Il est à noter qu'au moment de l'incident, le taux de remplissage du réservoir était de l'ordre de 71%. L'ensemble des paramètres du réservoir R30 au moment de l'incident est reporté dans le tableau 2.

Paramètre	Valeur	Unité
Température de l'acide sulfonitrique	30-35	°C
Volume cuve	100	m ³
Volume d'acide sulfonitrique	71	m ³
Taux de remplissage	71	%
Quantité résine (sèche) posée	54,6	kg
Quantité d'acide sulfonitrique	130 000	kg
Ratio massique acide/résine	3015	/

Tableau 2. Paramètres du réservoir R30 au moment de l'incident

3.3.2 Recherche de phénomènes exothermiques

La recherche de réactions exothermiques s'est effectuée en calorimètre pseudo-adiabatique ARSST (Advanced Reactive System Screening Tool). Cet appareil permet de reproduire et d'étudier des réactions en conditions proches des conditions adiabatiques, c'est-à-dire sans échange thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur, et ainsi se rapprocher des conditions thermiques observables lors de l'occurrence de réactions exothermiques telles que des décompositions dans les réservoirs de stockage à échelle réelle, où les transferts de chaleurs sont limités par les volumes importants.

L'appareil est constitué d'une cellule de test en verre de 10 ml calorifugée, entourée d'une résistance chauffante et placée dans une enceinte en acier inoxydable de 350 ml servant d'enveloppe protectrice et qui peut être mise sous pression (cf. figure 5).

L'appareil s'utilise généralement en mode « single ramp-polynomial control », au cours duquel l'échantillon est soumis à une rampe de chauffe, de la température ambiante à une température maximale de 400°C, à 2°C/min. La rampe de chauffe est maintenue pendant la réaction, de manière à compenser les pertes de chaleur et se placer en conditions proches de l'adiabaticité. La déviation de la vitesse de montée en température par rapport à la rampe de chauffe permet de mettre en évidence l'exothermie (ou l'endothermie) liée à la réaction.

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

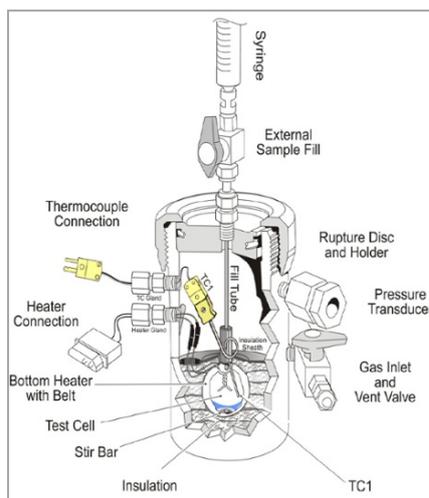


Figure 5. Photo et schéma de l'ARSST

Quatre essais ont été réalisés pour étudier différentes interactions :

- Mélange acide sulfonitrique/ résine conforme (ratio base : durcisseur égal à 1,9 :1),
- Mélange acide sulfonitrique/ résine non conforme,
- Mélange acide sulfonitrique/ base,
- Mélange acide sulfonitrique/ durcisseur.

Les essais ont été réalisés de la façon suivante :

- Un échantillon de résine ou de composant de résine est introduit dans la cellule de test,
- La rampe de chauffe à 2°C/min est lancée,
- Lorsque la température de la cellule atteint 35°C, le mélange acide est injecté,
- Les évolutions de température du mélange et de pression dans l'enceinte sont suivies. A 200°C, la rampe de chauffe est arrêtée et le mélange refroidit naturellement jusqu'à la température ambiante.

Les résultats des essais sont résumés dans le tableau 3. Les courbes de températures et vitesses de montée en température obtenues lors des essais avec le mélange acide sulfonitrique/résine conforme et le mélange sulfonitrique/ base sont représentées en figure 6 et 7 à titre d'exemple.

Les résultats d'essais montrent que la mise en contact de la résine, qu'elle soit correctement réticulée ou non, avec le mélange d'acide sulfonitrique, ne s'accompagne pas d'un phénomène exothermique notable. On n'observe pas non plus de pic de pression dans l'enceinte lors de la mise en contact. Au contraire, la mise en contact de la base ou du durcisseur isolés avec le mélange d'acide sulfonitrique conduisent à un phénomène exothermique intense et immédiat, accompagnés d'un pic de pression important.

Essai	Quantités	Observations
Résine conforme/ acide	Résine conforme (0,15 g) / mélange acide (14,6 g)	Pas d'exothermie (cf. figure 6)
Résine non conforme/ acide	Résine ratio 2,5 (base) :1 (durcisseur)(0,15 g) / mélange acide (14,6 g)	Pas d'exothermie
Base/ acide	Base (1,5 g) / mélange acide (14,6 g)	Forte exothermie $\Delta T = 207^\circ\text{C}$ (cf. figure 7) Vitesse de montée en température maximale : 896°C/min
Durcisseur /acide	Durcisseur (1,5 g) / mélange acide (14,6 g)	Forte exothermie $\Delta T = 193^\circ\text{C}$ Vitesse de montée en température maximale : 733°C/min

Tableau 3. Résumé des essais réalisés en ARSST

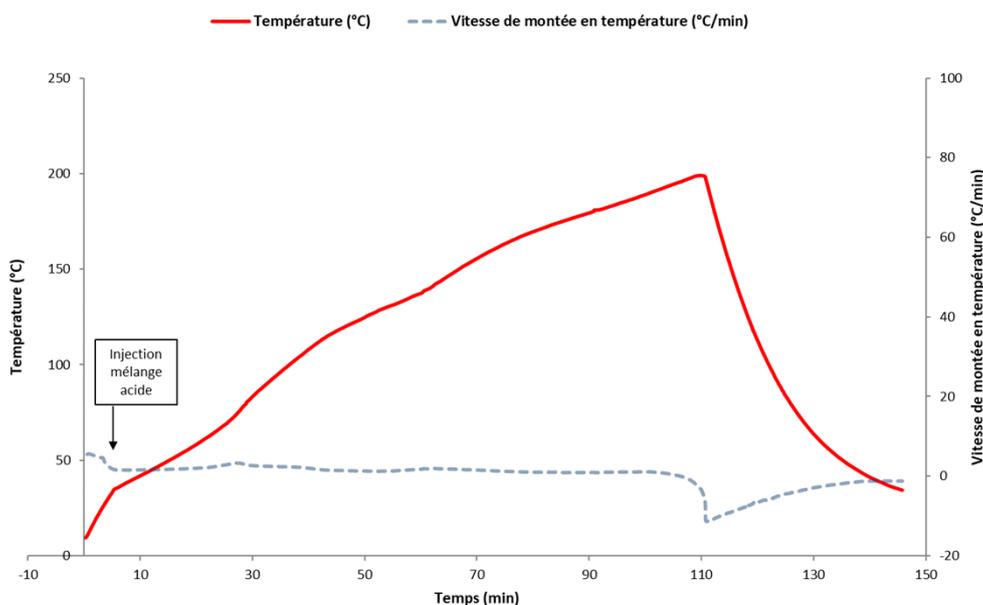


Figure 6. Courbes de température et de vitesse de montée en température obtenues lors de l'essai ARSST résine conforme/mélange acide sulfonitrique

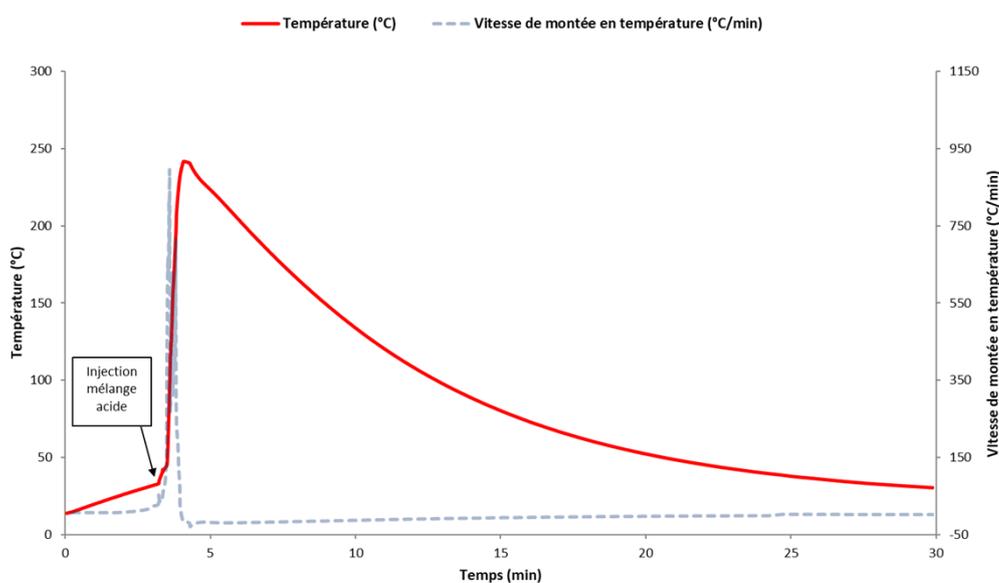


Figure 7. Courbes de température et de vitesse de montée en température obtenues lors de l'essai ARSST base/mélange acide sulfonitrique

3.3.3 Caractérisation de la génération de gaz

En l'absence d'effet significatif constaté lors de la mise en contact de la résine avec le mélange acide sulfonitrique en ARSST, un essai en réacteur en verre de 50 ml a été réalisé afin d'observer visuellement le comportement de la résine dans l'acide sulfonitrique.

L'acide sulfonitrique a été initialement introduit dans le réacteur en verre et chauffé à 35°C grâce à la double-enveloppe. Puis, un échantillon de résine conforme a été ajouté.

La figure suivante montre l'évolution de la résine au cours du temps dans l'acide sulfonitrique. On observe quelques minutes après l'ajout, la dégradation de la résine, qui se dissout dans la solution, en formant de petites bulles de gaz à sa surface. Le ciel gazeux prend une couleur jaune orangée révélant la génération d'oxydes d'azote. Ces observations confirment l'occurrence d'une réaction chimique entre la résine et le mélange acide sulfonitrique.



Acide sulfonitrique
avant ajout résine



Ajout résine
t = 0 s



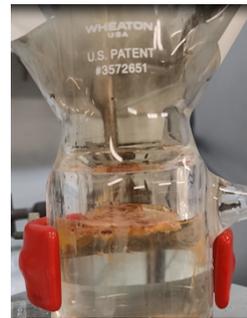
t = 1 min
Bulles à la surface de la résine



t = 2-3 min
Ciel orangé



t = 7 min
Résine formant une mousse



t = 13 min
Dissolution progressive de la
résine

Figure 8. Evolution de la résine dans le mélange d'acides

Afin de quantifier la génération de gaz, des essais ont été mis en œuvre en autoclave, réacteur hermétique conçu pour résister à de hautes pressions (cf. figure 9). Le volume de l'enceinte de l'autoclave est de 50 mL ; le volume total, occupable par le gaz, prenant en compte les conduites, est de 55 ml. Le milieu réactionnel peut être chauffé en installant une ceinture chauffante autour de l'enceinte de l'autoclave. Au cours d'un essai, la pression dans l'enceinte est enregistrée par un capteur de pression.

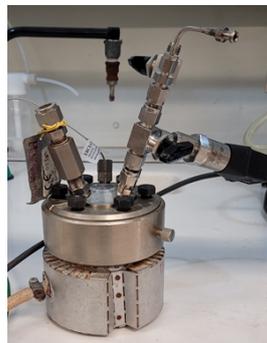


Figure 9. Photo de l'autoclave

Les essais se sont déroulés de la façon suivante :

- L'échantillon de résine est introduit dans l'autoclave ;
- L'autoclave est refermé ;
- Un test de fuite est réalisé pour vérifier l'étanchéité de l'enceinte ;
- La chauffe est lancée et la température à l'intérieur de l'autoclave maintenue à 35°C ;
- L'acide sulfonitrique est injecté à l'aide d'une seringue dans l'autoclave via la vanne d'injection ;
- La pression dans l'autoclave est mesurée et enregistrée au cours du temps.

Les résultats de trois essais correspondant à des mélanges différents sont reportés :

- Essai 1 : échantillon de 0,6 g de résine conforme et 57,8 g (soit 35 ml) de mélange acide (ratio massique acide/résine environ 100) ;
- Essai 2 : échantillon de 1,8 g de résine conforme et 57,8 g de mélange acide (ratio massique acide/résine environ 30, soit 3 fois plus de résine que dans l'essai 1) ;
- Essai 2 : échantillon de 0,6 g de résine non conforme (ratio base : durcisseur égal à 3 : 1) et 57,8 g de mélange acide (ratio massique acide/résine environ 100).

Ces configurations permettent d'étudier l'influence du ratio de base/durcisseur utilisé lors de la fabrication de la résine et des proportions de résine par rapport au mélange acide sur la quantité de gaz générée.

Les résultats de 3 essais sont présentés dans le tableau 4. La pression obtenue au bout de 20 h, l'équivalent en volume de gaz formé (en CNTP, conditions normales de température et pression) et en quantité de gaz/ g de résine testée sont rapportés.

Les courbes de pression obtenues lors des trois essais sont représentées sur la figure 10.

Essai	Quantités de réactifs (g)	P _{max} (bar relatif) à t = 20h	Volume de gaz formé (ml, CNTP)	Quantité de gaz formé par g de résine testé (mol de gaz /g de résine)
1. Mélange acide / résine conforme ratio ~ 100	Mélange acide : 57,8 Résine : 0,6	1,44	25,9	1,9.10 ⁻³
2. Mélange acide/ résine conforme ratio ~ 30	Mélange acide : 57,8 Résine :1,8	3,2	57,2	1,4.10 ⁻³
3. Mélange acide /résine non conforme Ratio base 3 : durcisseur 1	Mélange acide : 57,8 Résine : 0,6	1,48	26,5	1,94.10 ⁻³

Tableau 4. Résultats des essais réalisés en autoclave

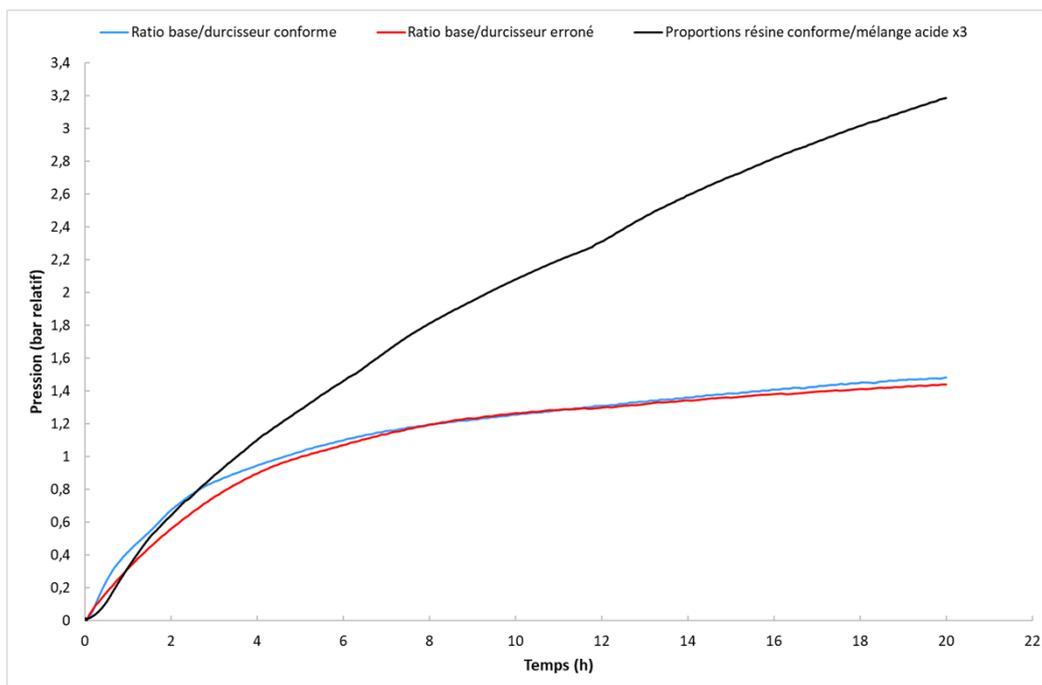


Figure 10. Evolution de la pression mesurée lors des essais en autoclave

On constate que la génération de gaz par le mélange de résine conforme avec l'acide sulfonitrique est lente et limitée. L'augmentation de pression 20 h après la mise en contact n'est que de 1,44 bar dans l'autoclave, ce qui correspond à 26 ml de gaz formé. La cinétique de génération de gaz et la quantité formée est similaire à celle issue de la mise en contact de la résine non conforme avec l'acide sulfonitrique. La mauvaise réticulation de la résine ne semble donc pas avoir d'influence notable sur sa réactivité avec l'acide sulfonitrique. On constate par ailleurs qu'en augmentant la quantité de résine par rapport à la quantité d'acide sulfonitrique, la génération de gaz augmente, ce qui indique que la quantité de gaz générée est conditionnée par la quantité de résine, en présence d'un grand excès d'acide.

3.3.4 Caractérisation des produits de réaction

3.3.4.1 Analyses chimiques des gaz produits

Un prélèvement du ciel gazeux de l'autoclave a été réalisé en sac Tedlar de 80 L (cf. figure 11) par ouverture d'une vanne placée sur l'enceinte, à la fin de l'essai 1 (mélange résine conforme/ acide sulfonitrique).

Le prélèvement a ensuite été analysé par trois techniques différentes :

- En analyseur Horiba pour l'analyse des NO_x par chimiluminescence ;
- En micro-chromatographe en phase gaz pour l'analyse des gaz O_2 , N_2 , H_2 , H_2S , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , CH_3SH , COS ;
- En GC-MS pour le screening des composés organiques volatils.



Figure 11. Sac de prélèvement des gaz produits par le mélange d'acides en présence de résine en autoclave

Les NOx ont été détectés en très forte concentration. La limite maximale de détection de l'appareil a été dépassée.

Les résultats de l'analyse en micro-GC montrent en particulier la présence de dioxyde de soufre SO₂, en plus de l'O₂, N₂ et le CO₂ pouvant être en partie issus de l'atmosphère initiale et de la réaction. Il n'a pas été détecté de méthane ni d'hydrogène (cf. tableau 5).

Gaz détectés	O ₂ , N ₂ , SO ₂ , CO ₂
Gaz non détectés	CH ₄ , C ₂ H ₆ , COS, CH ₃ SH, CO, H ₂ S, H ₂

Tableau 5. Résultats de l'analyse des gaz en microGC

Enfin, l'analyse en GC-MS a permis d'identifier les composés présentés dans le tableau 6.

Famille	Composés	CAS	Formule
Composés halogénés	Diméthyl difluorosilane	356-66-2	C ₂ H ₆ F ₂ Si
	Chlorométhane	74-87-3	CH ₃ Cl
	Chlorure de cyanogène	506-77-4	ClCN
	Triméthylsilyl fluoride	420-56-4	C ₃ H ₉ FSi
	Methanephosphonofluoridic acid	ND	
	1,3,3,4,4-tetrafluorohexane	648-36-2	C ₆ H ₁₀ F ₄
	Chlorobenzene	108-90-7	C ₆ H ₅ Cl
Alcanes	2-methyl-butane	78-78-4	C ₅ H ₁₂
Acides carboxyliques	Acide acétique	64-19-7	CH ₃ CO
	Ethyl méthyl carbonate	623-53-0	C ₄ H ₈ O ₃
	Diméthyl carbonate	616-38-6	C ₃ H ₆ O ₃
	Acide phtalique	88-99-3	C ₈ H ₆ O ₄
Acétaldéhydes	Acétaldéhyde	75-07-0	C ₂ H ₄ O
Alcènes	2-butène	107-01-7	C ₄ H ₈
	Phénylacétylène	536-74-3	C ₈ H ₆
	Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆
	Toluène	108-88-3	C ₇ H ₈
	Ethylbenzène	100-41-4	C ₈ H ₁₀
	m+p xylène	108-38-3	C ₈ H ₁₀
	o-xylène	95-47-6	C ₈ H ₁₀
Cétones	Acétone	67-64-1	C ₃ H ₆ O
Nitrates organiques	Nitrate de méthyle	598-58-3	CH ₃ NO ₃
	Nitrate d'éthyle	625-58-1	C ₂ H ₅ NO ₃
	2-nitro-phénol	88-75-5	C ₆ H ₅ NO ₃
	1-nitro naphthalène	86-57-7	C ₁₀ H ₇ NO ₂
Autres	Disulfure de carbone	75-15-0	CS ₂
	Octamethylcyclotetrasiloxane	556-67-2	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄
	Hexamethylcyclotrisiloxane	541-05-9	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃

Tableau 6. Résultats du screening en GC-MS

De nombreux composés organiques ont été formés par la résine au contact de l'acide sulfonitrique. La quantification des composés identifiés n'a pas pu être réalisée en raison de la complexité du mélange de gaz produit. Toutefois, une estimation des teneurs des composés en équivalent toluène suggère que les composés majoritaires parmi ceux identifiés en GC-MS sont le diméthyl carbonate, le nitrate de méthyle et le benzène.

3.3.4.2 Etude de la stabilité des résidus de résine

Des analyses thermiques en calorimètre différentiel à balayage (DSC) ont été réalisées sur les résidus de résine (conforme) obtenus après réaction avec l'acide sulfonitrique, en phase liquide et en phase vapeur, afin d'en étudier la stabilité.

Les cas de la résine exposée à la phase liquide et à la phase vapeur de l'acide sulfonitrique ont été étudiés, car les deux phases ont une composition différente. En effet, l'acide nitrique étant plus volatile que l'acide sulfurique, il est présent en plus forte concentration en phase vapeur que dans la phase liquide. Une estimation basée sur les propriétés thermodynamiques des différents constituants de l'acide sulfonitrique et des conditions de température du réservoir R30 réalisée par la société PROSIM montre que l'acide nitrique devient largement majoritaire dans la phase vapeur au-dessus de la phase liquide dans le ciel du réservoir par rapport à l'acide sulfurique (99,9% en masse).

Pour exposer la résine à la phase liquide et à la phase vapeur, des essais ont été réalisés en réacteur en verre, maintenu à 35°C, en plaçant un échantillon de résine en phase liquide et un échantillon de résine dans un tube à essai flottant sur la phase liquide (cf. figure 12). Après environ 20 h, les résidus ont été prélevés et analysés en DSC.



Figure 12. Exposition de la résine (placée dans un tube à essai à gauche) à la phase vapeur en réacteur verre (à droite)

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

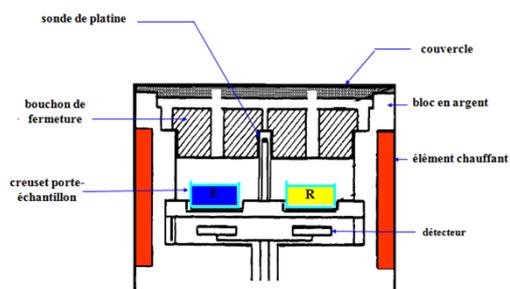


Figure 13. Schéma et photographie du calorimètre à balayage différentiel DSC

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

Les résultats des analyses sont reportés dans le tableau 7. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures 15 et 16. Une analyse DSC d'un échantillon de résine conforme non exposée à de l'acide sulfonitrique a également été réalisée pour comparaison.

Essai	Conditions expérimentales	Observations
1	Résidu de résine exposée à la phase liquide de l'acide sulfonitrique	3 phénomènes exothermiques d'intensité moyenne et à température élevée observés (cf. figure 15) : - -357 J/g à 111°C - -39 J/g à 280°C - -310 J/g à 343°C
2	Résidu de résine exposée à la phase vapeur de l'acide sulfonitrique	2 phénomènes exothermiques de forte intensité dont un à basse température observés (cf. figure 16) : - -1350 J/g à 62°C - -1019 J/g à 168°C

Tableau 7. Résultats des analyses DSC sur les résidus de résine

Le thermogramme de la résine conforme non exposée à l'acide sulfonitrique est présenté ci-dessous (cf. figure 14). La résine est stable jusqu'à 200°C puis subit des transformations de faible intensité exothermique (à 210°C (-39 J/g) puis à 279°C (-180 J/g)).

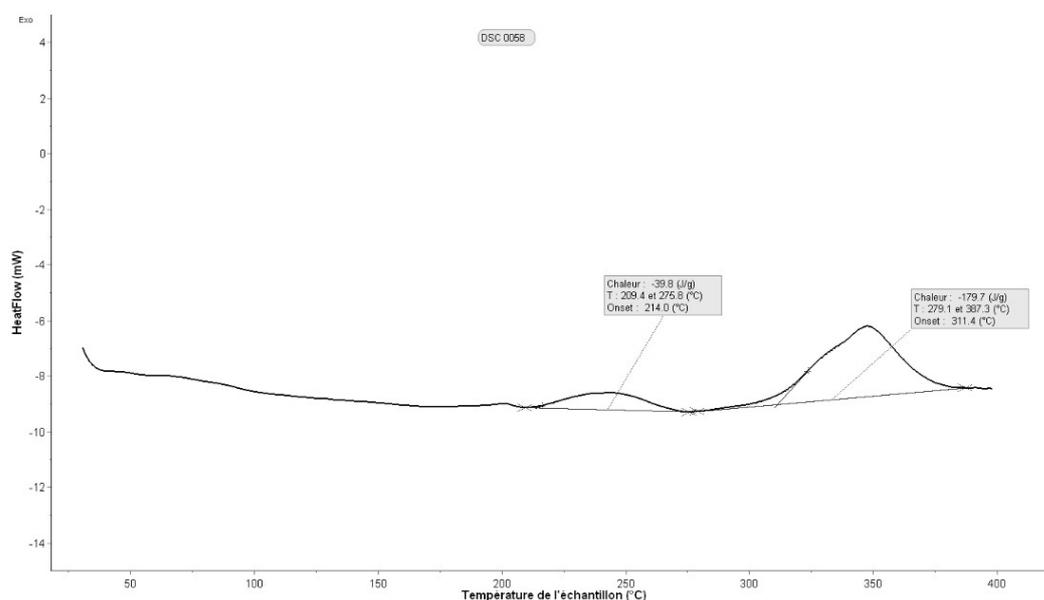


Figure 14. Thermogramme de l'essai DSC sur la résine conforme non exposée

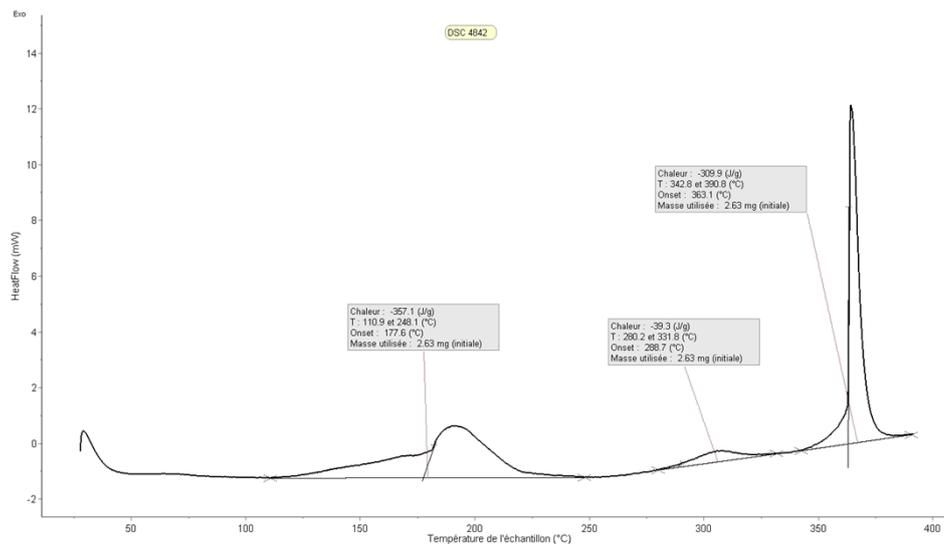


Figure 15. Thermogramme de l'essai DSC sur la résine conforme exposée à la phase liquide de l'acide sulfonitrique

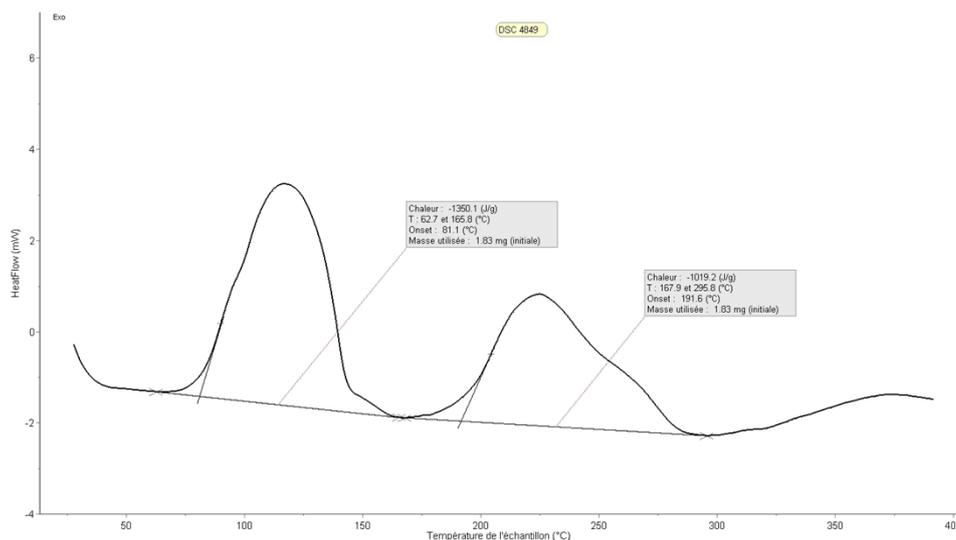


Figure 16. Thermogramme de l'essai DSC sur la résine conforme exposée à la phase vapeur de l'acide sulfonitrique

Les résultats des analyses thermiques montrent que le résidu exposé à la phase vapeur devient très instable. Il est susceptible de subir une décomposition très exothermique à une température proche de la température du réservoir R30. Le niveau d'énergie mesuré (au total, les deux phénomènes exothermiques observés représentent environ -2380 J/g) est de l'ordre de grandeur de l'énergie dégagée par la décomposition des substances explosives. A titre illustratif, dans la réglementation du Transport des Matières Dangereuses, lorsque des exothermies supérieures à -800 J/g sont mesurées par méthodes calorimétriques, les propriétés explosives des substances doivent être étudiées pour leur classement éventuel dans la classe 1 des matières explosives.

Le résidu de résine exposé à la phase liquide est moins stable que la résine non exposée mais ne présente pas le même profil thermique que celui exposé à la phase vapeur, ce qui peut être le résultat d'une différence de réactivité due à la variation de composition des deux phases.

Il est à noter que des analyses thermiques réalisées sur des résidus de résine exposés à la phase liquide et vapeur d'une solution d'acide sulfurique pur à 65%, montrent le même profil thermique que la résine non exposée. La résine conserve par ailleurs le même aspect physique et ne semble pas se dégrader. La résine semble compatible avec l'acide sulfurique pur, ce qui explique que le remplissage du réservoir R18 n'ait pas conduit à un incident.

3.4 Hypothèses sur les causes de l'accident

Au regard des résultats des essais, des hypothèses concernant les causes de l'accident du réservoir R30 sont proposées dans cette partie.

3.4.1 Scénario d'éclatement pneumatique lié à la réaction de dégradation de la résine par le mélange acide sulfonitrique

3.4.1.1 Mécanisme chimique probable

Les observations des essais en calorimètre ARSST et en autoclave montrent qu'il y a bien une réaction d'incompatibilité entre la résine et l'acide sulfonitrique, qui la dégrade et s'accompagne d'une génération de gaz. Cependant, la réaction est lente, la production de gaz se déroule sur plusieurs heures, et les quantités de gaz générées sont limitées. La cinétique et la production de gaz ne semblent pas significativement influencées par le ratio de base et de durcisseur utilisé lors de la préparation de la résine.

L'étude de la composition de la résine et des propriétés chimiques de l'acide sulfonitrique permettent d'identifier un mécanisme chimique probable expliquant la réaction observée.

D'après la fiche technique, la résine est une « résine époxyde modifiée fonctionnalisée par un agent de durcissement de type amine cyclo aliphatique modifiée ». La composition chimique exhaustive de la résine n'est pas indiquée.

Les fiches de données de sécurité de la base et du durcisseur indiquent des informations partielles sur leur composition :

- La base est composée à 70-80% (massique) de prépolymères époxydiques de poids moléculaire moyen 700 g/mol. La nature chimique des prépolymères n'est pas précisée.
- Le durcisseur contient 5-10% en masse de 1,2-cyclohexanediamine.

Le prépolymère époxydique composant la base est probablement le diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), le prépolymère époxyde le plus répandu, avec une production représentant 95% du tonnage mondial des prépolymères époxyde [1]. Sa formule développée est présentée en figure 17 (où n représente le degré de polymérisation).

La diamine (cf. figure 17) composant le durcisseur est probablement l'agent de réticulation. En mélangeant la base et le durcisseur, les fonctions amines réagissent avec les groupes époxydes du prépolymère pour former un matériau polymère tridimensionnel, le poly époxy, qui constitue la résine époxy. Le polymère formé présente notamment des fonctions chimiques de type amine tertiaire, alcool, éther et des cycles benzéniques.

La structure tridimensionnelle des résines époxy leur confère une grande stabilité : ces matériaux sont infusibles et insolubles, résistants à la chaleur et aux produits chimiques [1].

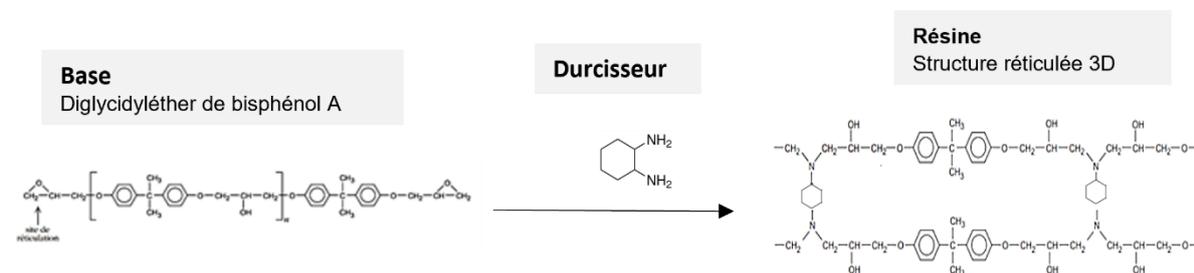


Figure 17. Schéma de la réaction entre la base et le durcisseur

L'acide sulfonitrique présente trois propriétés chimiques principales : il s'agit d'un mélange oxydant fort, acide fort, et nitrant.

Le caractère nitrant est lié à la formation d'ion nitronium par protonation de l'acide nitrique par l'acide sulfurique :



L'acide sulfonitrique est donc susceptible de donner lieu à des réactions exothermiques et rapides de nitration, d'oxydation, ou de type acide/base avec de nombreuses substances, notamment organiques [2]. C'est ce qui a été observé lors de la mise en contact de l'acide sulfonitrique avec la base isolée et le durcisseur isolé lors des essais en ARSST.

La différence de réactivité observée avec la résine peut s'expliquer par la structure réticulée de celle-ci, qui complique l'accessibilité des fonctions chimiques réactives (amines, époxydes, alcool, benzéniques) à l'acide sulfonitrique, ralentissant les réactions chimiques.

Ces observations sont cohérentes avec les informations trouvées dans la littérature. Un article reporte l'étude de l'interaction entre l'acide nitrique, dont le comportement chimique est proche de l'acide sulfonitrique, et des résines époxy, dans le but de développer une méthode de recyclage des résines [3]. Des éprouvettes de résine ont été immergées dans des solutions à 4 mol/l d'acide nitrique à 80°C. La dissolution progressive des résines dans l'acide nitrique a été constatée, à une vitesse qui dépend de la composition chimique de la résine. Au minimum, la dissolution complète de la résine a été observée au bout de 30 heures. Les résidus de résine et les solutions d'acide résiduelles ont été analysés afin d'identifier les produits issus de la décomposition et établir les réactions chimiques en jeu. Les résultats ont montré que la résine s'est clivée en une grande variété de petites molécules, en raison de plusieurs réactions chimiques qui cassent les liaisons chimiques du polymère, notamment la nitration des cycles aromatiques de la résine et l'oxydation des fonctions amines tertiaires.

La dégradation de la résine dans l'acide sulfonitrique constatée lors des essais et qui s'est produite dans le réservoir R30 correspond donc à des successions de réactions d'oxydation et de nitration qui décomposent lentement le polymère réticulé en petites molécules, dont certaines sont volatiles ou gazeuses. Les réactions d'oxydation s'accompagnent de la réduction de l'acide nitrique qui forme les espèces gazeuses NO et NO₂.

3.4.1.2 Conclusion sur le scénario d'éclatement pneumatique du réservoir

Les essais en autoclave ont permis de quantifier la production de gaz par le mélange entre l'acide sulfonitrique et la résine. Il se forme au maximum environ 2.10^{-3} moles de gaz par gramme de résine (essais 1 et 3). En extrapolant cette valeur à la quantité de résine présente dans le réservoir R30 (54,6 kg), il a pu se former 112 moles de gaz sur plusieurs heures, le jour de l'accident. Le volume libre du réservoir étant de 29 m³, cela représente une augmentation de pression théorique de 0,1 bar.

L'augmentation de pression estimée ne semble pas suffisante pour expliquer l'explosion pneumatique du réservoir.

En effet, l'Ineris a estimé à 4,1 bar la limite élastique (seuil de déformation permanente) du réservoir R30 et à 10 bar sa pression de rupture, à partir de ses caractéristiques de dimension, son matériau constitutif et l'épaisseur de ses parois. L'estimation de la pression de rupture présente cependant une incertitude importante, car elle ne prend pas en compte l'état de corrosion du réservoir. Même s'il est possible que la pression de rupture ait été abaissée par la diminution de l'épaisseur des parois ou la présence d'amorces de fissures au niveau de la soudure, la présence du dispositif d'aspiration des vapeurs dans le ciel gazeux du réservoir en fonctionnement et de la garde hydraulique (protection à + 0,1 bar), rend l'hypothèse de l'accumulation des gaz formés lentement par la réaction dans l'enceinte peu probable.

Enfin, si la base et le durcisseur isolés réagissent de façon plus violente avec l'acide sulfonitrique, en générant plus de gaz, il semble peu probable que des surfaces suffisamment importantes pour avoir eu une influence sur la montée en pression dans le réservoir n'aient pas été constatées lors de l'inspection visuelle réalisée à l'issue de la seconde pose.

3.4.2 Scénario d'explosion liée aux propriétés d'inflammabilité et d'instabilité des produits de la réaction

La réaction entre l'acide sulfonitrique et la résine ne semble pas pouvoir à elle seule expliquer l'explosion du réservoir, ni l'état des parois internes au-dessus de la phase liquide.

Les essais et analyses réalisées ont montré que la réaction entre la résine et l'acide sulfonitrique forme des produits aux propriétés dangereuses :

- L'analyse chimique des gaz produits par la réaction entre la résine et l'acide sulfonitrique a montré la présence de nombreux gaz et vapeurs inflammables, voire explosifs ;
- L'analyse thermique du résidu de résine exposée à la vapeur formée par l'acide sulfonitrique a montré une forte instabilité.

Ces constatations nous ont amené à envisager les hypothèses d'une explosion du réservoir résultant de l'inflammation de produits de réaction gazeux ou de l'explosion de résidus de réaction instables.

3.4.2.1 Explosion d'ATEX

L'ATEX (atmosphère explosive) est un mélange de vapeurs ou gaz inflammables et comburants.

Parmi les gaz et vapeurs identifiés par les analyses chimiques du mélange gazeux formé par la résine en contact avec l'acide sulfonitrique, plusieurs composés sont classés inflammables selon le règlement CLP (cf. tableau 8).

Classe de danger	Composés identifiés
H220 - Gaz extrêmement inflammable	Chlorométhane, 2-butène
H224 – Liquides et vapeurs extrêmement inflammables	Triméthylsilyl fluoride, 2-methyl-butane, acétaldéhyde
H225 – Liquides et vapeurs très inflammables	Ethyl méthyl carbonate, diméthyl carbonate, benzène, Toluène, Ethylbenzène, acétone
H226 – Liquides et vapeurs inflammables	Chlorobenzène, acide acétique, phénylacétylène, xylène

Tableau 8. Gaz et vapeurs inflammables identifiés lors des analyses de gaz

En présence de l'oxygène de l'air initialement présent dans le réservoir R30 non inerté et du dioxyde d'azote formé en grande quantité par la réaction, ayant tous deux des propriétés comburantes, les gaz et vapeurs inflammables ont pu former une ATEX.

Plusieurs conditions doivent être réunies pour qu'il se produise une explosion d'ATEX (cf. figure 18). L'explosion ne peut se produire que si le mélange, confiné, n'est ni trop pauvre, ni trop riche en combustible. Pour être dans son domaine d'explosivité, le mélange avec le comburant doit remplir la condition suivante : LIE (limite inférieure d'explosivité) < concentration de la substance inflammable dans le mélange (en volume) < LSE (limite supérieure d'explosivité). Pour le benzène par exemple, le domaine d'explosivité avec l'air est $1,3\% < \text{benzène} < 7,9\%$ [4].

Ensuite, il faut une source d'inflammation d'énergie ou une température suffisante pour enflammer l'ATEX : $\text{Energie fournie par la source} > EMI$ (énergie minimale d'inflammation) (cas flamme ou étincelle) ou $T_{\text{mélange}} > T_{\text{auto-inflammation}}$ (température à laquelle le mélange avec l'air s'enflamme spontanément).

Parmi les sources classiques d'inflammation, on peut citer :

- Arc ou étincelles d'origine électrique ou mécanique ;
- Température excessive : surfaces chaudes ;
- Décharges électrostatiques, flammes nues, foudre...

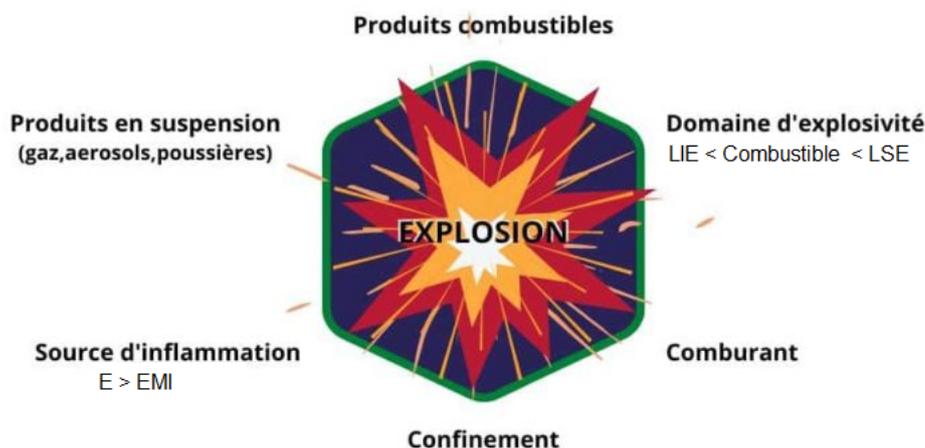


Figure 18. Conditions d'explosion d'une ATEX

La quantification des gaz et vapeurs inflammables lors des analyses n'a pas pu être réalisée en raison de la grande complexité du mélange gazeux formé. Il n'est donc pas possible de confirmer si les proportions de composés combustibles et comburants étaient suffisantes.

Par ailleurs, des sources d'inflammation ont pu être présentes dans le réservoir. Il est improbable que la température ait dépassé la température d'auto-inflammation (par exemple, la température auto-inflammation benzène est de 555°C), mais la possibilité de l'occurrence d'une étincelle d'origine mécanique ou électrique venant de l'agitateur, du ventilateur d'extraction, ou une décharge électrostatique venue de la résine ne peut être exclue.

Il est difficile de vérifier si les énergies fournies par ces potentielles sources sont suffisantes pour enflammer le mélange, étant donné le manque de connaissance sur les propriétés du mélange. Il est à noter que l'atmosphère du réservoir pouvait être enrichie en comburant par rapport à l'atmosphère initiale d'air, en raison de la présence de NO₂, gaz dont le pouvoir comburant est du même ordre de grandeur que l'oxygène [5], en plus de l'atmosphère d'air. Ceci a pu rendre l'ATEX plus facilement inflammable (l'EMI pouvant être diminuée en atmosphère enrichie en comburant [4]).

L'explosion d'une ATEX dans le réservoir R30 consécutive à la mise en contact de la résine avec l'acide sulfonitrique semble possible, et pourrait expliquer la rupture du réservoir et la présence de traces de combustion au niveau du ciel gazeux sur les parois internes. Les surpressions générées par l'explosion d'ATEX dépendent de la nature et concentration des gaz en jeu, mais sont généralement de l'ordre de 4 à 10 bar, et sont développées en quelques millisecondes, ce qui serait suffisant pour entraîner la rupture du réservoir R30 [4]. Par exemple, la pression maximale d'explosion du benzène, à une concentration dans l'air de 4%, est 7 bar, et le temps nécessaire pour atteindre la pression maximale est 60 millisecondes.

3.4.2.2 Décomposition violente de résidus explosibles

En plus des gaz et vapeurs inflammables, deux composés explosibles ont été détectés dans la phase gaz, en proportions significatives : le nitrate de méthyle et le nitrate d'éthyle. Ce dernier est classé « H200- Explosif instable ».

Un produit chimique explosif est un produit chimique solide ou liquide qui, par réaction chimique, est capable de produire un gaz à une température, une pression et une vitesse telles qu'il peut causer des dommages à l'environnement. Un explosif est qualifié d'instable s'il est thermiquement instable et/ou trop sensible pour être manipulé, transporté ou utilisé normalement.

Le nitrate de méthyle (cf. figure 19) est un ester de nitrate. Il a pu se former par nitration d'un composé de type alcool produit par la dégradation de la résine par l'acide sulfonitrique.

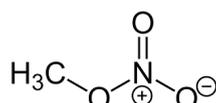


Figure 19. Structure chimique du nitrate de méthyle.

Le nitrate de méthyle se présente sous la forme d'un liquide très volatil (ce qui explique qu'il ait été détecté dans la phase gaz) et explosif. Il réagit sous l'effet d'un choc ou d'un frottement, d'un échauffement à 65°C ou d'autres sources d'inflammation, en se décomposant rapidement avec formation de grandes quantités de gaz [6] :



Les vapeurs sont inflammables et explosent lorsqu'elles sont surchauffées à 250°C.

Du fait de sa trop forte sensibilité, il n'a aucune application pratique en tant qu'explosif. Sa sensibilité à l'impact est de 0,2 J, celle de la trinitroglycérine est de 15 J et celle du tétrazène, un explosif primaire, de 1 à 2 J [7].

Le nitrate d'éthyle présente des propriétés proches mais il est un peu moins instable.

La présence de nitrate de méthyle et de nitrate d'éthyle dans les résultats des analyses chimiques montre que des composés explosibles ont pu se former par la réaction entre la résine et l'acide sulfonitrique. Cette hypothèse est confirmée par le résultat de l'analyse DSC du résidu de résine exposé à la phase vapeur du mélange acide sulfonitrique, qui a montré un caractère très instable, puisqu'il est susceptible de se décomposer à une température proche de la température dans le réservoir (60°C) en libérant une très grande quantité d'énergie (-2380 J/g).

La formation de substances très instables a également pu avoir lieu dans la résine au contact de l'acide sulfonitrique en phase liquide, cependant, une dilution de ces substances et du résidu de résine a pu se faire dans le volume d'acide sulfonitrique. Dans la phase gaz, localement, ces substances ont pu se retrouver en concentration suffisante dans le résidu de résine.

Un scénario plausible est donc qu'une décomposition explosive de résidus de résine sur les parois du ciel gazeux se soit produite, conduisant à une surpression rapide dans le réservoir entraînant sa rupture. Cet événement expliquerait également l'aspect carbonisé des parois du réservoir en phase gaz. Cet événement a pu se produire seul ou en combinaison avec l'explosion d'ATEX : la décomposition aurait pu déclencher l'inflammation de l'ATEX ou l'inverse.

Il est difficile de vérifier la probabilité ainsi que les conséquences réelles d'un tel scénario. La présence de composé explosibles dans le réservoir est établie, mais il n'est pas prouvé que les conditions dans le réservoir étaient suffisantes pour déclencher une telle décomposition, avec des effets suffisants pour causer la rupture du réservoir.

4 Conclusion

Le 3 septembre 2021, un réservoir de stockage d'un mélange d'acide sulfonitrique a explosé sur le site de fabrication de nitrocellulose de Manuco, située à Bergerac. Un dégagement gazeux consécutif à la rupture du réservoir s'est produit sur plusieurs heures. L'accident a eu lieu lors du premier remplissage du réservoir de stockage à la suite d'une opération de pose de revêtement en résine sur ses parois internes, réalisée par la société TSI-FRANCE.

Le BEA-RI a missionné l'Ineris afin d'étudier l'hypothèse d'une réaction d'incompatibilité entre le mélange acide sulfonitrique et le revêtement à l'origine d'une explosion pneumatique du réservoir.

L'Ineris a ainsi recherché d'éventuels effets exothermiques et de génération de gaz liés à la mise en contact des substances en jeu et analysé les produits de réaction. Pour ce faire, différents essais en calorimètre ARSST, en autoclave et en réacteur verre, sur des mélanges d'acide sulfonitrique et de résine fabriquée à partir de différents ratios base/durcisseur, afin d'étudier l'influence d'une éventuelle erreur de pose de la résine, ont été réalisés. Des analyses chimiques des produits de réaction gazeux et de stabilité thermique des résidus de résine en calorimètre DSC ont également été effectués.

L'étude expérimentale a confirmé le caractère incompatible de la résine avec l'acide sulfonitrique, qui la dégrade et s'accompagne d'une génération de gaz. Les réactions en jeu sont des réactions d'oxydation et de nitration qui décomposent le polymère en petites molécules, dont certaines sont volatiles ou gazeuses. La réduction de l'acide nitrique forme du dioxyde d'azote. Cependant, la dégradation est lente, la production de gaz se déroule sur plusieurs heures et les quantités de gaz générées sont limitées. La cinétique et la production de gaz ne semblent pas significativement influencées par le ratio de base et de durcisseur utilisé lors de la préparation de la résine. Les essais en autoclave ont permis de quantifier la production de gaz par le mélange entre l'acide sulfonitrique et la résine, qui a pu être extrapolée à la quantité de résine réelle dans le réservoir R30. L'augmentation de pression estimée à 0,1 bar ne semble pas suffisante pour expliquer l'explosion pneumatique du réservoir.

Les résultats des analyses chimiques et thermiques ont montré que la réaction de dégradation de la résine par l'acide sulfonitrique forme des produits aux propriétés dangereuses, qui ont pu provoquer la rupture du réservoir. Deux hypothèses ont été identifiées. La première est l'explosion d'une ATEX formée par les produits gazeux inflammables dont la présence a été constatée lors des analyses chimiques, en mélange avec des gaz comburants (O_2 initialement présent dans le réservoir et NO_2 formé par la réaction), qui aurait pu être initiée par une étincelle d'origine mécanique ou électrique venant de l'agitateur, du ventilateur d'extraction, ou une décharge électrostatique issue de la résine. La seconde est la décomposition explosive spontanée de résidus de résine instables sur les parois du ciel gazeux conduisant à une surpression rapide dans le réservoir, hypothèse étayée par la présence de composés explosibles identifiés lors des analyses de gaz, le nitrate de méthyle et le nitrate d'éthyle, et par l'analyse thermique du résidu de résine exposé à la phase vapeur du mélange d'acide sulfonitrique, qui montre une forte instabilité à basse température.

Ces deux hypothèses permettraient d'expliquer la rupture du réservoir mais aussi l'aspect carbonisé des parois au niveau du ciel gazeux, et l'évolution de l'aspect des émissions gazeuses au cours de l'accident : blanchâtres juste après l'explosion (ce qui peut être dû à l'effet thermique lié à l'explosion d'ATEX ou des résidus de résine) puis orangées (ce qui peut être lié à la formation d'oxydes d'azotes par la réaction lente de dégradation de la résine dans le mélange acide sulfonitrique).

5 Références

- [1] G. Bouvet, Relations entre microstructure et propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements époxy modèles, Thèse (Ecole doctorale SI-MMEA), 2014.
- [2] L. Medard. Les explosifs occasionnels. Tec & Doc, volume 2, 1987.
- [3] T. Hanaoka, Y. Arai et al., Analysis of nitric acid decomposition of epoxy resin network structures for chemical recycling, Polymer Degradation and Stability Vol. 186, 2021, Elsevier.
- [4] J.M. Petit, Les mélanges explosifs, gaz et vapeurs, INRS, 2004.
- [5] AFNOR, Norme EN ISO 10156, Bouteilles à gaz — Gaz et mélanges de gaz — Détermination du potentiel d'inflammabilité et d'oxydation pour le choix des raccords de sortie de robinets, version 2017.
- [6] P. G. Urban. Bretherik's Handbook of Reactive chemical hazards. 7ème édition, 2007.
- [7] Handbook of Basic chemistry of explosives and hazards of home-made explosives and chemical precursors, GICHD.

6 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Saisine du BEA-RI – 1 page.

Annexe 1 - Saisine du BEA-RI



Conseil général de l'environnement
et du développement durable
Bureau d'Enquêtes et d'Analyses
sur les risques industriels



Mission conjointe BEA-RI Ineris

Le BEA-RI a décidé le 10/09/2021 d'ouvrir une enquête sur l'évènement survenu le 03/09/2021 au sein de l'entreprise Manuco, site classé Seveso seuil Haut située à Bergerac.

Deux enquêteurs du BEA-RI se sont rendus sur site accompagné d'agents de votre institut. Selon les premiers éléments de l'enquête, cet accident semble être la conséquence d'une réaction entre deux produits incompatibles dans un réservoir de stockage d'acide sulfonitrique.

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 confirmer par des analyses le caractère incompatible des produits mis en jeu et identifier les réactions chimiques qui peuvent expliquer les dégâts constatés sur les lieux de l'accident.

Cette expertise pourra autant que de besoins s'appuyer sur des essais en laboratoire selon des protocoles qui seront présentés aux enquêteurs.

Ces essais seront réalisés à partir des échantillons qui auront été récupérés par le BEA-RI auprès de l'industriel propriétaire de la cuve en cause et de la société ayant réalisé les travaux.

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 1^{er} avril 2022

Laurent Olivé

