



STOCKAGE EN MINE DE SEL DE DECHETS TOXIQUES

**"Déchets à exclure"
Critères d'exclusion, seuils,
méthodes de détermination des paramètres.**

RESUME

"Critère d'exclusion"

- a) Définition.
- b) Seuil.
- c) Méthode de détermination.

note : tous les paramètres dont la valeur peut être fonction de la température doivent être mesurés à une température présentant une marge de sécurité par rapport à la température de stockage soit 40 + 5 °C.

1 - "Radioactifs"

a) En l'absence d'un texte plus satisfaisant, définition H 15 du projet de Décret fixant la liste des Déchets Industriels Spéciaux (DPPR-SEI FC/FC DIS_3_1.DOC version 4 au 21/12/92; sous réserve d'une version plus récente)

H.15 : "Radioactive" : substances et préparations qui présentent ou peuvent présenter une radioactivité naturelle ou artificielle non négligeable.

b) Les instances spécialisées dans ce domaine se refusent à parler de seuils et à en fixer. On pourrait néanmoins, pour se prémunir contre les fraudes, fixer des critères de contrôle qui pourraient être :

Substances artificielles : activité massique <100 kBq/kg

Substances naturelles : activité massique <500 kBq/kg

(Décret 88-521 modifiant le Décret 66-450 du 30/06/66)

ou :

émetteurs β et γ :
activité massique inférieure à 100 Bq/g
" surfacique " " 0,4 Bq/cm²

émetteurs α
activité massique inférieure à 1 Bq/g
" surfacique " " 0,04 Bq/cm²

(Texte international à identifier, sur le transport des matières dangereuses)

c) Les méthodes sont celles de la physique nucléaire. Aucune n'est décrite dans les textes réglementaires dont nous avons eu connaissance. Du point de vue matériel de contrôle, on pourrait s'inspirer, en les adaptant, des portiques prévus dans les Arrêtés du 18 décembre 92, ou concevoir des sondes susceptibles d'être enfoncées à l'intérieur des fûts.

2 - "Toxiques biologiques" (à renommer "Déchets Infectieux")

a) Définition H 9 de l'annexe III de la Directive 91/689/CEE.

H 9 : "Infectieux" : matières contenant des micro-organismes viables ou leurs toxines, dont on sait ou dont on a de bonnes raisons de croire qu'ils causent la maladie chez l'homme ou chez d'autres organismes vivants.

b) Aucun seuil général ne peut exister, la provenance (Bordereau de suivi, activités de santé : soins, production, recherche...), l'observation visuelle et le caractère essentiellement minéral doivent permettre de lever le doute. Dans le cas contraire, exiger incinération ou stérilisation préalable, sinon refuser.

c) Contrôle en cas de doute : méthodes de la microbiologie, cultures sur milieux appropriés, identification des souches et dénombrement des pathogènes.

3 - "Volatils et détectables à l'odorat" (à renommer "volatils et d'odeur notable")

a) Il n'existe pas à notre connaissance de définitions réglementaires. On peut proposer :

- "Volatil" : qui à la température d'essai a une pression de vapeur supérieure à un seuil donné;

- "d'odeur notable" : susceptible de générer un "débit d'odeur" au point de rejet de l'aéragé. La notion de "débit d'odeur" est définie dans l'Arrêté du 01/03/93 (Installations Classées) comme étant le produit du débit d'air odorant par le facteur de dilution au seuil de perception ou "niveau d'odeur". Ce dernier étant lui même le facteur de dilution qu'il faut appliquer pour que l'odeur ne soit plus ressentie par 50 % de l'échantillon de population retenu, étant bien entendu que le caractère odorant n'est lié à aucune toxicité.

b)

- "Volatil" : pression de vapeur, en l'équilibre avec le déchet après 24 heures à la température de référence, inférieure à x % de la pression nominale de résistance du conditionnement et n'ayant pas évolué de façon mesurable après un mois à cette température (ou de plus de y %). Par exemple x = 1, y = 0,1 ?

- "odeur" : il n'est pas possible de fixer de seuil en absolu mais en relatif. Si on prend comme hypothèse que l'objectif est d'éviter tout rejet aérien odorant, on peut proposer:

dégageant une odeur telle que le "débit d'odeur" potentiel maximum de la masse de déchet concerné soit supérieur au débit d'aéragé.

.../...

Sauf exception, la masse d'un déchet donné est appelée à augmenter au fur et à mesure des apports. On serait donc amené à fixer un seuil en masse de déchet à stocker, à moins de considérer par exemple que une fois la chambre de stockage fermée, il n'y a plus de risque d'émission d'odeur.

On pourrait alors fixer le scénario de risque maximum pris en considération (par exemple, épandage de tout le déchet d'une palette, d'un lot ou d'une chambre...) et déterminer le seuil sur cette base.

Ce raisonnement ne dispense cependant pas de prendre en considération la remarque de la page 5 de l'étude ENSCM sur le fait qu'une odeur qui se développe est souvent l'indice d'une évolution chimique.

c)
-"volatilité" : Mesure de la pression de vapeur - Annexe de la Directive 92/69/CEE; méthode A4 appliquée à 45 °C.

-"odeur" : Mise en contact dans des conditions déterminées de déchet et d'air à un ratio donné, puis détermination du niveau d'odeur correspondant selon les normes NF X 43-101 à X 43-104 et calcul du débit d'odeur potentiel maximum en tenant compte de la masse totale. (voir proposition de procédure détaillée en annexe)

4 - "Explosibles"

a) Définition H 1 de l'annexe III de la Directive 91/689/CEE.

H 1 : "Explosif" : substances et préparations pouvant exploser sous l'effet de la flamme ou qui sont plus sensibles aux chocs ou aux frottements que le dinitrobenzène.

b) Déchets plus sensibles que le 1,3-dinitrobenzène, à la flamme, au choc ou à la friction.

c) Méthode A 14 - Annexe de la Directive 91/69/CEE.

5 - "Inflammables"

a) Définition H 3A, points 2, 3 et 5 de l'annexe III de la Directive 91/689/CEE. Pour le point 5, on peut cependant renvoyer au critère "réactions avec l'eau".

H 3A : "facilement inflammable" : substances et préparations

- pouvant s'échauffer au point de s'enflammer à l'air à température ambiante sans apport d'énergie,

ou

- à l'état solide qui peuvent s'enflammer facilement par une brève action d'une source d'inflammation et qui continuent à brûler ou à se consumer après éloignement de la source d'inflammation,

ou

- qui, au contact de l'eau ou de l'air humide, produisent des gaz facilement inflammables en quantités dangereuses.

La définition H 3B "inflammable" ne s'applique qu'aux substances et formulations liquides.

.../...

- b)
- point 2 : caractère pyrophorique (voir méthode)
- 1 essai positif (inflammation) sur 6 réalisés.
- point 3 : (voir méthode) si la combustion provoquée se propage sur 100 mm en moins de 45 s (ou 250 mm en 10 mn pour les poudres métalliques).
 - point 5 : bien que l'on puisse renvoyer au critère n° 9, il peut être intéressant de conserver la notion de débit gazeux spécifique lié à la réaction avec l'eau. La directive 91/325/CEE (12 ème adaptation de la Dir. 67/548/CEE) mentionne un seuil de 1 l/kg/h.

Par ailleurs, la température d'auto-inflammation peut également être retenue comme indication et celle du bois des palettes éventuellement en tant que référence.

- c) Méthodes :
- H 3A point 2 : A 13 de la Dir. 92/69/CEE
 - " " 3 : A 10 " " "
 - " " 5 : A 12 " " " (critère n° 9)

Pour ces 3 points, les essais doivent être effectués à 45 °C.

Pour la température d'auto-inflammation : A 16 - Dir. 92/69.

6 - "Gazeux ou liquides"

a) Les définitions à retenir sont celle de la physique décrivant les états de la matière. Cependant, comme on a le plus souvent affaire à des mélanges, il faut aussi exclure les cas où une présence même partielle de liquide pourrait être mise en évidence. Pour les gaz, on est renvoyé au critère n° 3.

b) Les seuils sont les points de fusion, ébullition et sublimation qui doivent être supérieurs à la température de référence retenue. Ici, compte tenu de l'hétérogénéité, il semble utile de prendre une marge supplémentaire (50 °C ?).

- c) Méthodes :
- | | |
|--------------------|--------------------------|
| Fusion | A 1 de la Dir. 92/69/CEE |
| Ebullition | A 2 " " " |
| Pression de vapeur | A 4 " " " |

Pour mettre en évidence la présence partielle de liquide libre, une procédure spécifique doit être choisie : égouttage gravitaire ou accéléré par centrifugation ou aspiration sur verre fritté.

7 - "volumétriquement Instables"

a) Aucune définition réglementaire. Nous proposons :
 "déchets augmentant spontanément de volume par suite de modifications physicochimiques de ses composants, le taux d'augmentation étant tel qu'il mette en cause l'intégrité de l'emballage. - La dilatation normale résultant de l'élévation de température entre la surface et le fond doit être prise en compte lors du conditionnement et n'est pas visée par la présente définition".
 Exemples de phénomènes : changements de forme cristallographique, action de l'humidité, instabilité chimique,...

b) Un taux maximum d'augmentation annuelle de volume pourrait être fixé en fonction du taux de remplissage et de la résistance du conditionnement. On peut proposer :

expansion annuelle $< 1/100$ du volume libre à l'intérieur du conditionnement (solides granulaires ou pâteux) ou entraînant une augmentation de contrainte $< 1/100$ de la résistance intrinsèque de l'emballage (solides massifs).

c) Méthode : Pour les solides granulaires, on peut envisager un cylindre indéformable allongé fermé par un piston relié à un dispositif amplifiant et mesurant son déplacement. Pour les solides massifs, il s'agit de méthodes analogues à celles de la dilatométrie.

Un des problèmes apparaissant pour la vérification est le facteur temps; des simulations accélérées pourraient néanmoins être réalisées soit en élevant la température d'essai (instabilité cristalline, chimique...) ou l'humidité ambiante, cependant elles peuvent faire apparaître des instabilités inexistantes dans les conditions de stockage.

8 - "Provenant de collectes, sous forme de mélanges indéfinissables" :

L'énoncé de ce critère est suffisamment explicite pour servir de définition. Aucun seuil ne paraît envisageable. Le bordereau de suivi des déchets et l'observation visuelle doivent apporter la réponse.

9 - "Réagissant avec l'eau" :

a) En l'absence de définition réglementaire générale (les propriétés H 3A point 5 de la Dir. 91/689/CEE et R 14, R 15 et R 29 de la Dir. 91/325/CEE sont limitées à certains aspects), il nous paraît utile de préciser : "déchets réagissant avec l'eau en générant des phénomènes ou produits tombant sous le coup d'une ou plusieurs des autres exclusions, critères 3, 5, 6, 7 et 11. En particulier : dégagements de chaleur, de gaz plus spécialement toxiques et/ou inflammables en quantités dangereuses, de liquides, d'odeurs ou expansion du déchet".

b et c) : pour les seuils et les méthodes, il y a lieu de se reporter aux autres critères (en particulier méthode A 12 de la Dir. 92/69/CEE), sauf en ce qui concerne les réactions exothermiques pour lesquelles il faut fixer un seuil en quantité de chaleur libérable par kg de déchet en se basant sur les raisonnements et méthodes de l'étude sur la stabilité thermique de l'ENSCM.

Un test préliminaire pourrait consister à réaliser dans un calorimètre étanche un mélange intime déchet-eau dans le rapport massique 10/1, à mesurer la quantité de chaleur, le volume de gaz dégagé et à analyser ces gaz (en particulier toxicité et inflammabilité).

10 - "Réagissant avec le sel" (de la mine)

a) En l'absence de définition réglementaire nous proposons : "déchets réagissant avec le sel de la mine en produisant des phénomènes tombant sous le coup des autres exclusions, surtout 3, 6, 7 et 11, (spécialement dégagement de gaz toxiques en quantités dangereuses) et/ou un dégagement de chaleur important. Il faut en particulier exclure les déchets à caractère acide et /ou oxydant fort, susceptibles de libérer HCl ou Cl₂ toxiques.

b et c) pour les seuils et les méthodes, il y a lieu de se reporter aux autres critères.

Comme pour l'eau, un test simple peut consister dans la réalisation d'un mélange intime déchet-sel dans le rapport massique 1/1 en calorimètre étanche, dans la mesure du dégagement de chaleur, du volume de gaz formé et dans l'analyse de ces gaz.

11 - "thermiquement Instables" :

a) En l'absence de définition réglementaire ou même de mention, nous proposons : "déchet non définitivement stable physiquement ou chimiquement dans les conditions de stockage et donc susceptibles de donner lieu spontanément à des phénomènes exothermiques importants et à d'autres phénomènes physico-chimiques tombant sous le coup d'autres exclusions, critères 3, 4, 5, 6 et 7.

b) Pour les phénomènes non thermiques, se reporter aux critères correspondants, pour les phénomènes thermiques, il ne paraît pas possible de fixer un seuil sachant qu'il faudra tenir compte à la fois de l'énergie libérable par kg et de la cinétique.

c) Méthodes : celles proposées p 27 à 29 de l'Etude de Sécurité Chimique de l'ENSCM. par ailleurs, les Lignes Directrices de l'OCDE pour les Essais de Produit Chimiques comportent un "essai de sélection pour la stabilité thermique et la stabilité dans l'air.

PROPOSITIONS ADDITIONNELLES

12 - "Humides"

a) "déchets contenant de l'eau libre ou facilement libérable dans les conditions de stockage en proportion notable et susceptible de provoquer ou de favoriser la corrosion interne des emballages et de poser des problèmes en cas de rupture accidentelle de ceux-ci.

b) Le seuil pourrait être fixé soit en terme de siccité avec une valeur sensiblement supérieure au seuil d'exclusion de la Classe I, par exemple 60 ou 70 %, soit en terme de pression de vapeur d'eau, par exemple 1/10 de la pression de vapeur d'eau saturante à la température du test.

c) Méthodes : taux de siccité par séchage à 105 °C, pression de vapeur d'eau : A 4 de la Dir. 92/69/CEE.

13 - "Combustibles"

a) Définition H 2 de la Dir. 91/689/CEE :
H 2 : "substances et préparations qui, au contact d'autres substances, notamment de substances inflammables, présentent une réaction fortement exothermique". (voir également les risques R 8 et R 9 de la Dir. 91/325/CEE)

b) Aucun seuil n'est mentionné, mais une substance de référence, le nitrate de Baryum est indiquée dans la méthode A 17 ci-dessous.

c) Méthode A 17 de la Dir. 92/69/CEE.

ANNEXE

PROPOSITION DE PROCEDURE DE DETERMINATION

DU DEBIT D'ODEUR POTENTIEL MAXIMUM

D'UNE MASSE DE DECHET

Une masse de déchet m mise en contact, dans des conditions données, avec un volume v d'air à la température de référence t° pendant 1 heure, lui communique un niveau d'odeur F_{dil} (Niveau d'odeur = facteur de dilution au seuil de perception. Seuil de perception : odeur non perçue par 50 % de l'échantillon de population retenu.)

Si la masse totale de déchet est M , elle pourra communiquer en une heure et dans les mêmes conditions le même niveau d'odeur à :

$V_{1h} = v * M/m$ ce qui correspond à un débit d'odeur (Débit d'odeur = débit d'air odorant * Niveau d'odeur) :

$$D_o = V_{1h} * F_{dil} = v * M/m * F_{dil}$$

Cependant, si sans faire varier le ratio v/m ni la température ni la durée de mise en contact, on fait varier les conditions de mise en contact (agitation, granulométrie,...), le niveau d'odeur obtenu sera différent du précédent sauf si dans les deux cas on avait atteint la "saturation en odeur", autrement dit, si l'odeur dans l'air était en "équilibre avec le solide".

Pour calculer le débit d'odeur maximum potentiel pouvant résulter de la mise en contact d'une masse M de déchet avec l'air, il faut d'abord déterminer le ratio v/m maximum de saturation pour les meilleures conditions de mise en contact et pour un temps de contact défini, puis en se plaçant à un ratio supérieur, déterminer le niveau d'odeur et effectuer le calcul final. Tout ceci en faisant l'hypothèse de l'homogénéité du déchet par rapport à l'odeur et en assimilant une odeur à une pression de vapeur.

La norme NF X 43-104 "Atmosphères odorantes, méthodes de prélèvement" prévoit en annexe un exemple de conditionnement de sources sans débit, en vue de la détermination du flux odorant émis par un échantillon liquide, semi-liquide ou solide, représentatif d'une source surfacique (bassin de décantation, lagunes, cuves de stockage,...).

Cette procédure relativement conventionnelle ne correspond pas tout à fait au problème posé, mais les conditions opératoires décrites pourraient être reprises et adaptées.