

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MULHOUSE

Service Sécurité de la Réaction Chimique

ETUDE DE SECURITE CHIMIQUE

sur le projet M.D.P.A.  
de stockage profond de déchets industriels  
dans la mine Joseph-Else à Wittelsheim

PROCEDURE D'ACCEPTATION ET DE SUIVI DES DECHETS

T. MULLER  
G. KILLE

21 janvier 1991

Etude effectuée pour les MDPA  
(commande n° 5.60.6776.0 du 6/9/1990)

3, rue Alfred Werner 68093 MULHOUSE Cedex  
Tél. (33) 89.42.70.20 Fax (33) 89.59.98.59

## INTRODUCTION

Un producteur (ou un centre de traitement) désire confier un déchet au stockage en mine des MDPA. Il lui est par conséquent demandé de fournir un échantillon ainsi que certaines données sur le déchet à TREDI.

Cela conduit à définir une procédure d'acceptation technique. Nous proposons de compléter celle actuellement en usage par un certain nombre de tests dont nous avons mis en évidence l'intérêt, sinon la nécessité dans notre étude de sécurité chimique :

- mesures de calorimétrie différentielle : étude de la stabilité thermique (cf. § 2.6)\*
- mesure de la tension de vapeur et corrélation avec la valeur moyenne d'exposition (cf. § 2.3.1. et § 3.3.1.)\*
- différents tests d'inflammabilité et d'explosibilité (cf. § 2.3.2.)\*
- contrôle du dégazage interne éventuel et ceci pour tous les fûts (cf. § 2.4.3.)\*

Nous indiquerons également quel(s) test(s) il conviendra de renouveler et à quelle échéance sur certains produits stockés.

\* Sauf exception mentionnée, ces indications renvoient aux paragraphes correspondants du dossier.

Il en est de même pour les références.

## 1. PROCEDURE D'ACCEPTATION TECHNIQUE

### 1.1. Exigences et critères d'exclusion

Lors de la prise de contact entre le producteur et TREDI - que l'on pourrait intituler "demande de possibilité de stockage" - un certain nombre de conditions d'acceptation doivent d'emblée être mises au clair :

le déchet ne doit pas entrer dans une des classes suivantes (critères d'exclusion) :

- produits organiques
- produits radioactifs
- toxiques biologiques
- produits volatils (à pression de vapeur mesurable) et produits détectables à l'odorat
- produits explosifs
- produits inflammables
- produits gazeux et liquides
- produits volumétriquement instables
- déchets provenant de collectes, sous forme de mélanges indéfinissables
- produits réagissant avec l'eau
- produits réagissant avec le sel
- produits thermiquement instables.

Un certain nombre de ces critères demanderont des tests bien précis pour pouvoir trancher ; mais la plupart se vérifient facilement.

### 1.2. Classes de stockage

Le déchet doit pouvoir être rangé dans l'une des 13 classes retenues pour le stockage :

- classe 1 : sels de trempe cyanurés
- classe 2 : sels de trempe neutres
- classe 3 : déchets arséniés
- classe 4 : déchets chromiques
- classe 5 : déchets mercuriels
- classe 6 : terres polluées et résidus souillés (non organiques) par des métaux lourds tels que le cuivre, le zinc, le cadmium, le plomb, le fer, le thallium, l'étain
- classe 7 : résidus de l'électronique tels que le gallium
- classe 8 : déchets de galvanisation, rétentats de filtration
- classe 9 : résidus d'incinération de déchets
- classe 10 : produits phytosanitaires non organiques
- classe 11 : catalyseurs usés
- classe 12 : déchets de laboratoire
- classe 13 : déchets à base d'amiante.

### 1.3. Dossier préliminaire

Si le déchet répond a priori à toutes ces exigences, le producteur devra fournir un échantillon d'1 kg de déchet.

Il remplira un dossier préliminaire fourni par TREDI.

Celui-ci comprendra :

1.3.1. Une fiche d'information concernant le processus de fabrication ayant généré le déchet, le tonnage et les conditions techniques d'évacuation.

1.3.2. Une fiche d'identification qui indiquera les caractéristiques du déchet.

1.3.2. Une demande de certificat de non-valorisation à la DRIR

### 1.4. Procédure d'acceptation technique

La procédure d'acceptation technique proprement dite pourra alors débuter. TREDI pourra procéder à des analyses, tests et essais en laboratoire à partir de l'échantillon et pourra en particulier chercher à confirmer les données figurant sur la fiche d'identification fournie par le producteur :

- composition chimique
- état physique à 40°C et densité
- concentration en liquide et composition de la phase liquide
- point de fusion
- point d'ébullition
- point d'inflammation (voir § 1.8. ci-dessous)
- valeur du pH
- température de décomposition (voir § 1.5. et 1.6. ci-dessous)
- tension de vapeur à 40°C (voir § 1.7. ci-dessous)
- gaz qui peuvent se dégager à 40°C
- températures auxquelles on peut observer des transformations, des dégazages ou des décompositions violentes avec explosions (voir § 1.5 et 1.6. ci-dessous)
- caractéristiques toxicologiques du déchet et des produits de décomposition éventuels
- explosibilité de poussières (voir § 1.8. ci-dessous).

### 1.5. Tests de stabilité thermique

Vu l'importance du problème de la stabilité thermique, la fiche d'identification doit être accompagnée des résultats des tests suivants (au moins le premier, qui est simple à effectuer) :

- une DSC avec une vitesse de chauffe de 4°/mn, jusqu'à une température limite de 800°C (sur 5-20mg d'échantillon)

- au moins 3 mesures isothermes à des température choisies au seuil de l'exotherme éventuel relevé lors de la DSC (sur 5-20 mg)
- une mesure avec un bloc chauffant Geigy-Kühner, qui peut éventuellement d'ailleurs remplacer la DSC ci-dessous (c'est moins précis mais aussi moins cher et donne en plus une indication sur le volume gazeux dégagé).

### 1.6. Exploitation des tests de stabilité thermique

L'exploitation des mesures isothermes permettra d'accéder à la valeur de l'énergie d'activation. En relevant sur chaque thermogramme la valeur du flux maximum, on pourra construire un diagramme d'Arrhénius :

$$\ln \dot{q}_0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

$\dot{q}_0$  : puissance thermique [W. kg<sup>-1</sup>]

T : température absolue [K]

La pente de cette droite conduit à la valeur de l'énergie d'activation.

On peut alors effectuer le calcul du flux critique (cf p. 19 du rapport) :

$$\dot{q}_{\text{crit}} = \delta_c \cdot \frac{\lambda \cdot R \cdot T_0^2}{\rho \cdot r^2 \cdot E_a} \quad [\text{W} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

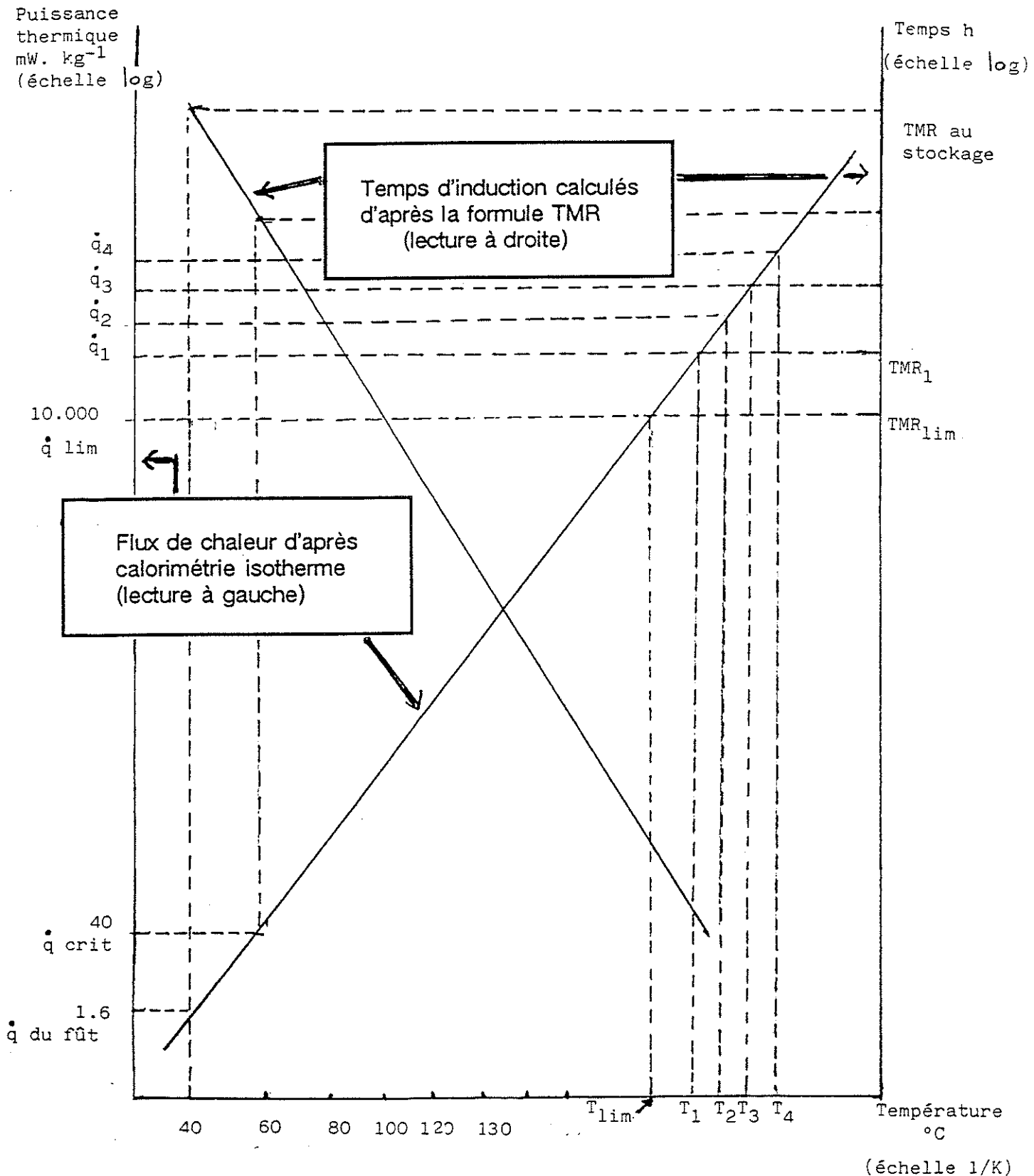
$\lambda$ :	conductibilité thermique	[W. m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]
R :	8,314 J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	
$\rho$ :	densité	[kg. m <sup>-3</sup> ]
r :	rayon	[m]
$E_a$ :	énergie d'activation	[J. mol <sup>-1</sup> ]
$\delta_c$ :	2,37 (pour un fût de 200 l)	

Selon le seuil de sensibilité de la DSC, la loi d'Arrhénius

$$\dot{q}(T) = \dot{q}(T_{\text{réf}}) \cdot \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{réf}}} \right) \right]$$

permet de déterminer la température limite  $T_l$  en dessous de laquelle il ne faudra pas avoir détecté d'exotherme pour avoir l'assurance que le fût se trouve en situation d'équilibre thermique subcritique à  $40^\circ\text{C}$  : (remarque : les  $200^\circ\text{C}$  qui figurent en page 29 de notre rapport n'étaient qu'un exemple ! ) compte tenu de la puissance thermique critique de  $40 \text{ m W.kg}^{-1}$  pour un fût métallique de 200 l (p.28). La valeur de  $\dot{q}$  du fût est en effet inférieure à  $40 \text{ m W.kg}^{-1}$ .

La loi d'Arrhénius permet aussi de déduire d'autres valeurs de flux thermique et donc de construire le diagramme suivant (cf p. 28 du rapport).



Les  $TMR_{ad}$  s'obtiennent à l'aide de la formule (cf p.17 du rapport) :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_o^2}{q_o \cdot E_a} \quad [s]$$

$C_p$ :	chaleur spécifique	[J. kg <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]
R :	8,314 J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>	
$T_o$ :	température absolue	[K]
$q_o$ :	puissance thermique spécifique à $T_o$	[W. kg <sup>-1</sup> ]
$E_a$ :	énergie d'activation	[J. mol <sup>-1</sup> ]

On pourra ainsi relever, sur le diagramme, le  $TMR_{ad}$  correspondant à la température du stockage (40°C).

Le prochain contrôle de stabilité thermique se fera au plus tard au bout d'une durée égale au 3/4 de ce  $TMR_{ad}$  (cf chapitre 3 ci-après).

#### 1.7. Corrélation entre les valeurs de tensions de vapeur et les VME

En connaissant le composé principal constituant le déchet, la consultation des listes adéquates (cf. réf (14) et (15 du rapport)), permet de relever la VME correspondante et donc de calculer le seuil à ne pas dépasser (30 % de cette VME).

Par un simple calcul du type de celui figurant ci-dessous, on peut passer de la valeur de ce seuil (en mg/m<sup>3</sup>) à celle de la pression limite correspondante (en Pa).

La mesure de la tension de vapeur devra donc donner un résultat inférieur à cette pression pour que l'on puisse assurer le stockage. Par ailleurs, il faudra procéder régulièrement à des mesures d'atmosphère au-dessus des fûts stockés afin de pouvoir détecter une éventuelle évolution indésirable (cf chapitre 3 ci-après).

##### Exemple d'un stockage de mercure métallique

Le mercure métallique possède une tension de vapeur de 0,008 mbars (ou 0,8 Pa) à 40°C (cf réf (17 du rapport)).

χ Du fait de la correspondance des pressions partielles et des concentrations volumiques, la concentration volumique à la pression saturante est donc de 0,008 soit 8 ppm.

La masse molaire du mercure étant égale à 200g et le volume molaire à 40°C étant de 26l (22,4l à 0°C), la concentration pondérale est de :  $8 \times \frac{200}{26} \approx 60 \text{ mg/m}^3$

26

Cette valeur doit être comparée à 0,05 mg/m<sup>3</sup> qui est la VME du mercure. Elle lui est 1200 fois supérieure.

La mesure de la tension de vapeur du déchet devra donc conduire à une valeur de teneur en mercure de  $0,015 \text{ mg/m}^3$  (30 % de la VME).

Ceci doit donc correspondre à une valeur de tension de vapeur en mercure au-dessus du déchet de  $0,008/1200 = 6,6 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  ou  $6,6 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ , ce qui est à la limite de la valeur de pression mesurable au moyen de la technique de balance à pression de vapeur (valeurs recommandées  $10^{-3}$  à  $1 \text{ Pa}$  soit  $10^{-1}$  à  $10 \text{ mbars}$ ) (cf réf (7) du rapport).

Par contre, ces teneurs sont bien mesurables par absorption atomique (seuils en quantité absolue : le ng soit  $10^{-9} \text{ g}$ , le pg soit  $10^{-12} \text{ g}$ ).

La même approche peut être utilisée à l'encontre de matrices ayant contenu des produits organiques qui ont été éliminés ultérieurement, pour apprécier la teneur résiduelle éventuelle (les techniques chromatographiques et le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectrométrie de masse pourront être particulièrement sollicitées).

### 1.8. Tests d'inflammabilité et d'explosibilité

- auto-inflammabilité (solides - détermination de la températures relative d'inflammation spontanée) La référence (7) du rapport décrit la méthode expérimentale aux pages 86 à 88 ; il s'agit d'un excellent test préliminaire de sélection des substances solides, par comparaison.
- inflammabilité (solides) : Ce test, complémentaire au précédent, est expliqué à la page 6 de la référence (18) ; il permet de classer les substances selon des critères de combustibilité allant de 1 à 6.
- inflammabilité (substances et préparations qui, au contact avec l'eau ou l'air humide, développent des gaz facilement inflammables en quantités dangereuses). Cette méthode d'essai permet de déterminer si la réaction d'une substance avec l'eau entraîne le dégagement d'une quantité dangereuse de gaz susceptible(s) d'être facilement inflammables ou toxiques (cf réf. (7), p.68 à 71).
- explosibilité (sensibilité thermique, choc et friction) : avec ces tests on peut repérer si le déchet présente ou non un danger d'explosion lorsqu'il est soumis à l'effet d'une flamme ou à une stimulation mécanique (choc ou friction) (cf réf. (7) p.74 à 83 et réf (18) p. 12 et p. 15)
- explosibilité de poussières : Test du tube de Hartmann (cf § 2.3.2. ; réf (18) p.13).

### 1.9. Le rôle de TREDI

Il consiste, après réalisation éventuelle des tests si le producteur du déchet ne peut en fournir lui-même les protocoles d'exécution, à décider l'acceptation ou le refus du déchet en vue du stockage.



Il s'agira aussi de déterminer un éventuel traitement et le mode de conditionnement approprié.

Si la décision finale est positive, elle se traduira par la délivrance d'un certificat d'acceptation technique pour déchets admissibles au stockage en mine.

Le dossier final de demande de stockage en mine, complété par les MDPA, sera alors transmis à la DRIR.

!!! *frangini?*

## 2. CONTROLES A L'ARRIVEE

De nombreux contrôles seront effectués à l'arrivée des fûts sur le site de stockage :

2.1. Contrôles visuels : de la fiche d'accompagnement, de la quantité, du mode de conditionnement, de l'étiquetage, de l'aspect extérieur du fût...

2.2. Contrôle du dégazage interne éventuel : après confinement du fût pendant plusieurs jours (la durée dépend du déchet) ; le perçage dont est muni le fût permet une mesure grâce à un explosimètre.

La quantification des gaz est effectuée sur certains types de déchets (ex : déchets mercuriels) ; ce contrôle se justifie de lui-même vu l'importance du problème.

2.3. Pour au moins 10 % des fûts (et en tout cas au moins un par lot de déchets de même nature), prélèvement d'un échantillon (1 kg serait une bonne quantité) sur lequel seront effectués dans l'immédiat des contrôles en laboratoire portant sur les diverses caractéristiques du déchet

2.4. Contrôle de l'état de la garniture entre les fûts

2.5. Contrôle de la radioactivité (pour tous les fûts)

2.6. La quantité d'échantillon restante devra être conservée en vue des contrôles ultérieurs (cf ci-dessous).

### 3. CONTROLES FUTURS AU FOND

#### 3.1. Contrôle régulier de l'atmosphère souterraine

3.2. Mise en place d'un orifice (tube) par lequel on pourra suivre la composition de l'air dans les quartiers

3.3. Tests sur les échantillons gardés au fond (et en surface pour les produits les plus "sensibles") : nouvelle étude de la stabilité thermique après une durée égale au 3/4 du TMR<sub>ad</sub>.