

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**

T. MULLER

G. KILLE

30 novembre 1990

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

SOMMAIRE

	Page
1. MISSION CONFIEE	3
2. ETUDE DE SECURITE CHIMIQUE	4
2.1. PRODUITS A STOCKER	4
2.1.1. Comparaison des critères d'exclusion	
2.1.2. Recensement des produits à stocker	
2.1.3. Classification des produits	
2.2. SECURITE DES OPERATIONS PAR RAPPORT AUX PRODUITS	7
2.2.1. Le respect des procédures avant la livraison du déchet	
2.2.2. Le respect des consignes entre la livraison aux M.D.P.A. et le stockage au fond	
2.3. RISQUES LIES AUX PRODUITS EN CAS D'INCIDENT OU D'ACCIDENT ENTRAINANT LA RUPTURE D'EMBALLAGE	8
2.3.1. Toxicité	
2.3.2. Inflammabilité. Explosibilité	
2.3.3. Réactions des produits entre eux	
2.3.4. Réactions entre les produits et l'environnement	
2.4. MESURES DE PREVENTION A PREVOIR	11
2.4.1. Conditionnement (pré-traitement + emballage)	
2.4.2. Contrôles et analyses	
2.4.3. Contrôle à l'arrivée. Echantillonnage	
2.4.4. Protection individuelle permanente	
2.5. MESURES DE REPARATION EN CAS D'INCIDENT	13
2.6. UNE ETUDE NECESSAIRE ET INCONTOURNABLE : LA STABILITE THERMIQUE DES DECHETS AU STOCKAGE	13
2.6.1. Présentation générale	
2.6.2. Principes fondamentaux	
2.6.3. Le cas du stockage : détermination de la puissance thermique critique d'un fût cylindrique de 200 litres.	
2.6.4. Quelques méthodes expérimentales permettant une caractérisation des réactions de décomposition	
2.6.5. Stratégie pour le stockage	
2.7. DIVERS	29
3. CONCLUSION SUR LA FAISABILITE DU PROJET PAR RAPPORT A LA SECURITE CHIMIQUE	30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
ANNEXES	

1. MISSION CONFIEE

Au mois d'août 1990, le Service Environnement des Mines de Potasse d'Alsace a consulté le Service de Recherches sur la Sécurité de la Réaction Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse pour la réalisation d'une étude de sécurité chimique concernant le projet de stockage souterrain de déchets industriels dans la mine Joseph-Else à Wittelsheim.

Cette étude devait s'appuyer sur les deux dossiers suivants :

- l'Avant-Projet sommaire N°3 :
"Stockage en mine de déchets industriels" (Juin 1990), établi par les MDPA
- le Dossier d'Etablissement Classé (dossier préliminaire) :
"Stockage profond de déchets industriels" (25.7.90), établi par PECSIE.

Elle devait porter sur les points suivants (1) :

- examen de la liste des produits qu'il est prévu de stocker, avis et recommandations
- sécurité des opérations par rapport aux produits
- risques liés aux produits en cas d'incident ou d'accident entraînant la rupture d'emballage : toxicité, inflammabilité, explosibilité, risques de réactions entre différents produits ou entre les produits et l'environnement
- mesures de prévention à prévoir (conditionnement, contrôles et analyses, règles pour les transports etc...)
- mesures de réparation en cas d'incident (conditions de récupération des produits, protection individuelle ou collective, précautions spéciales etc...)
- conclusion sur la faisabilité du projet par rapport à la sécurité chimique.

Remarque

Pour la clarté du présent rapport, nous avons indexé les références extraites des dossiers communiqués par les MDPA de la façon suivante :

M suivi du n° de la page pour l'avant-projet des MDPA
 P suivi du n° de la page pour le dossier établi par PECSIE
 D suivi du n° de la page pour l'étude des dangers du dossier précédent.

Par exemple, l'indication M18 signifiera :

MDPA, Avant-projet sommaire n°3, "Stockage en mine de déchets industriels" (juin 1990), p.18.

2. ETUDE DE SECURITE CHIMIQUE

2.1. PRODUITS A STOCKER

Reprenons en détail la démarche qui aboutit à la définition des 12 classes de déchets.

2.1.1. Comparaison des critères d'exclusion

Avant-projet M.D.P.A. (M 17)	Dossier PECSIE (P 35-36)
1. Produits chimiques instables, dont produit explosibles ou facilement inflammables	. produits explosifs ou notablement inflammables (critère 4)
2. Produits volatils au-delà d'un certain seuil	. produits volatils (critère 3)
3. Liquides, sauf si traitement de solidification	. produits gazeux et liquides (critère 5)
4. Produits radioactifs	. produits radioactifs (critère 1)
5. Produits réagissant violemment avec l'eau	. produits réagissant violemment avec l'eau (critère 6)
6. Produits réagissant avec le sel	. produits réagissant avec le sel
7. Déchets provenant de collectes sous forme de mélanges indéfinissables	. (critère non mentionné)
8. Déchets volumétriquement instables	. (critère non mentionné)
9. Toxiques biologiques	. toxiques biologiques (critère 2)

Précision : en admettant une température ambiante de 40°C

Commentaires :

- l'indication selon laquelle la température du site est de 40°C est d'importance fondamentale. Cette précision manque dans l'avant-projet MDPA.

- le terme d'"explosible" est plus adapté que celui d'"explosif".

- le qualificatif figurant devant "inflammable" a évolué d'un dossier à l'autre. En fait, il

est inutile. Il faut tout simplement exclure les produits inflammables .

C'est d'ailleurs ce qui est fait au niveau du § 3.1.3.; il est donc inutile de compliquer au niveau des critères préliminaires !

- il est bien clair que ces critères concernent les produits après l'éventuel traitement préalable au conditionnement. Il est donc nécessaire de modifier le critère 6 de PECSIE en supprimant le terme "violemment" (qui ne serait acceptable, à la rigueur, qu'avant le traitement).

Notons encore qu'en ce qui concerne la notion de compatibilité - sur laquelle nous reviendrons - l'expression "de manière violente et dangereuse" (M18) est avantageusement remplacée par "sans risque" (P43).

Reste le plus important : il est absolument indispensable de rajouter un critère "produits thermiquement instables". Le problème de la réaction chimique d'évolution spontanée doit être abordé en détail : il s'agit d'un aspect incontournable. Son importance est telle que nous lui consacrerons une étude complète au paragraphe 2.6.

Pour récapituler, voici une liste des critères d'exclusion que nous avons retenus et qu'il serait bon de bien mettre en évidence dans le futur dossier :

- 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
- toxiques biologiques
- produits thermiquement instables.

Température de base pour ces critères : 40°C

(*) . La fiche d'identification d'un déchet fournie à l'appui de la demande d'admission comprendra, entre autres, une section où devra être précisée la valeur de la tension de vapeur (à 40°C) du déchet (éventuellement sous la forme pré-traitée) ou, à défaut, des produits qui le composent (2).

Il faudra fixer une valeur limite d'acceptation, en fonction de laquelle le déchet pourra être stocké ou non. Nous proposons à ce sujet un certain nombre d'éléments de réflexion au paragraphe 2.3.1.

. La remarque sur l'odeur n'est pas anodine. Il faut savoir qu'une odeur qui se développe dans le temps est l'indice quasi-certain d'une réaction chimique. Il serait donc préférable de refuser les déchets qui ont encore une odeur persistante après l'éventuel pré-traitement (3).

(**) Pour ce qui est des substances explosibles, la directive SEVESO mentionne qu'il s'agit de "substances qui peuvent exploser sous l'effet de la flamme ou qui sont plus sensibles aux chocs ou aux frottements que le dinitrobenzène" (4).
Il existe de nombreux tests spécifiques pour déterminer si un produit possède les caractéristiques d'inflammabilité et d'explosibilité (5,6,7).

(***) Rentrent dans cette catégorie les substances (non-liquides) qui, dans des conditions standards, peuvent être la source d'incendie suite à des frottements, l'absorption d'humidité ou une modification chimique spontanée et qui, quand on y met le feu, brûlent d'une manière qu'on peut qualifier de dangereuse (8).

2.1.2. Recensement des produits à stocker

L'enquête de l'ANRED auprès des principaux producteurs, centres de traitement de déchets et organismes concernés, dont les résultats figurent en P37 à P40, fournit de très bons renseignements quant aux genres de déchets qui seront susceptibles d'être stockés.

2.1.3 Classification des produits

Plutôt que de baser cette classification spécifiquement sur les réglementations ONU et RTMD, il serait plus indiquer de se référer aux réglementations nationale et internationales concernant le transport des matières dangereuses par voie terrestre (RTMD pour la France ; ADR : européenne, route ; RID : européenne, rail ; ONU).

Contrairement à ce qui figure dans le dossier PECSIE, il est hors de question d'accepter une quelconque substance se rattachant à la classe 1 (substances explosives). Pour les autres subdivisions, qui ont été légitimement retenues, la comparaison avec les résultats de l'enquête de l'ANRED permet de définir 12 classes de déchets :

- classe 1 : sels de trempé cyanurés
- classe 2 : sels de trempé neutres
- classe 3 : déchets arséniés
- classe 4 : déchets chromiques
- classe 5 : déchets mercuriques
- classe 6 : terres polluées et résidus souillés 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 tel que le gallium
- classe 8 : déchets de galvanisation, rétentats de filtration
- classe 9 : résidus de distillation et de reconcentration
- classe 10 : produits phytosanitaires
- classe 11 : catalyseurs usés
- classe 12 : déchets de laboratoire.

Nous conseillons de les modifier comme suit :

- classe 5 : déchets mercuriels
- classe 6 : terres polluées : cf. ci-dessous (classe 10)
- classe 9 : résidus de distillation : **A SUPPRIMER**
Elle risque d'être la cause de nombreuses complications ou ennuis !
Il suffit d'ailleurs de se reporter en D58 (c'est une classe qui est incompatible avec toutes les autres) et D59 (où on souligne les risques d'inflammabilité) pour s'en convaincre ; sans parler de la stabilité dans le temps, qui est douteuse.
- classe 10 : Produits phytosanitaires non organiques ; en effet, beaucoup de produits phytosanitaires organiques ont la réputation d'être instables dans le temps et seraient certainement, pour la plupart, exclus d'après les critères établis au § 2.1.1.
A noter que cela fait plusieurs années qu'ils sont refusés à Herfa-Neurode alors que leur

certainement, pour la plupart, exclus d'après les critères établis au § 2.1.1.

A noter que cela fait plusieurs années qu'ils sont refusés à Herfa-Neurode alors que leur stockage était préalablement admis.

De la même manière les terres polluées doivent être exclues du stockage si la pollution est le fait de produits organiques. De plus, il se trouve que la connaissance des mécanismes chimiques entrant en jeu dans la stabilisation des déchets, surtout organiques, est encore loin d'être acquise (9). Il y a lieu de vérifier que des sous-produits non désirables n'apparaissent pas lors de la phase de pré-traitement et, si c'est le cas, qu'ils sont aussi "immobilisés". La stabilisation de produits organiques fait l'objet d'offres d'entreprises spécialisées. Il convient néanmoins de considérer avec scepticisme les affirmations dans ce domaine, du fait du petit nombre de données de contrôle présentées. Ceci est particulièrement le cas pour l'affirmation selon laquelle les produits organiques sont détruits par les traitements de stabilisation ; ceci n'a pas pu être prouvé à ce jour, bien que cela puisse être vrai (9).

Toutes ces données renforcent l'exigence de ne pas admettre de matières organiques, même stabilisées, au stockage.

- classe 12 : produits de laboratoire : pas de contre-indication, mais veiller à ce qu'il s'agisse bien de déchets et non, par exemple, de flacons contenant des produits "périmés" (parfois même pas ouverts !) et pour lesquels on peut très bien conseiller une utilisation (par exemple en direction des laboratoires d'enseignement) et éviter le stockage.

Il nous apparaît souhaitable de rajouter deux classes :

- "résidus d'incinération de déchets" : elle correspondrait bien à la philosophie adoptée pour le stockage - n'accepter que des déchets ultimes - et permettrait de ne pas bloquer la perspective de l'incinération, technique qui présente les meilleures garanties pour l'élimination des déchets organiques par destruction.
- "déchets à base d'amiante" : c'est le type même de déchets que l'on peut destiner à un stockage souterrain et qui ne risquent pas de poser problème par la suite.

2.2. SECURITE DES OPERATIONS PAR RAPPORT AUX PRODUITS

Elle repose sur un concept de base, le respect, et ceci à 2 niveaux :

- le respect des procédures avant la livraison du déchet
- le respect des consignes entre la livraison aux M.D.P.A. et le stockage au fond.

2.2.1. Le respect des procédures avant la livraison du déchet

Le processus d'autorisation et d'acceptation doit être clairement défini. Il serait bon que le texte figurant en P43 à P47 soit repris dans un diagramme du type de celui figurant sur le document de KALI und SALZ AG (10).

Il nous paraît aussi nécessaire d'envisager, au cas où, après les tests, la décision serait prise de refuser le stockage d'un déchet, de faire faire par TREDI une proposition au producteur pour ne pas risquer qu'il essaie de s'en débarrasser par n'importe quel moyen.

Toute la procédure est basée sur une relation de confiance mutuelle entre les différents partenaires. Dans ce cadre, la fiche actuelle de TREDI pour l'acceptation des déchets en vue de leur expédition à KALI und SALZ AG (2) est un bon modèle que nous proposons de compléter (voir nos suggestions dans les paragraphes qui suivent).

2.2.2. Le respect des consignes entre la livraison aux M.D.P.A. et le stockage au fond

Le respect des consignes d'exploitation (D104) et de sécurité (D105) est primordial. D'où l'importance de la formation du personnel (P94) et de sa responsabilisation. Un incident étant toujours possible, il faudra veiller à l'emploi de l'équipement permanent de prévention (D61) et aussi vérifier périodiquement le matériel et le bon état des systèmes de protection.

Les exercices basés sur les scénarios d'accident devront aussi être réguliers.

Toutes ces questions sont très bien abordées, il faut juste passer de la théorie à la pratique et mettre tout en oeuvre pour éviter les négligences et les relâchements qui pourraient se révéler fatals.

En cela, l'entreprise a pour rôle de veiller à ce que les procédures soient claires et concises, et qu'elles puissent être comprises par tous. Il faut éviter les ambiguïtés et minimiser la paperasse administrative. Une organisation globale impeccable est importante.

Mais il faut aussi que chaque membre du personnel devienne pleinement conscient de son rôle, et ceci pour plusieurs raisons :

- il s'agit de sa responsabilité professionnelle
- un stockage incorrect peut conduire à des surcoûts pour l'entreprise
- il contribue à la protection de la population et de l'environnement.

De tels conseils peuvent déjà être prodigués à une bien plus petite échelle, celle du laboratoire (8) mais s'étendent parfaitement au cas qui nous intéresse. Le CEFIC (Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique) en fait d'ailleurs une des ses priorités (11).

2.3. RISQUES LIES AUX PRODUITS EN CAS D'INCIDENT OU D'ACCIDENT ENTRAINANT LA RUPTURE D'EMBALLAGE

Distinguons pour commencer les opérations ou les causes qui pourraient entraîner une rupture d'emballage :

- manutention et transport en surface
- chute de fût (s) dans le puits
- manutention et transport au fond
- réaction de décomposition interne (autocatalyse).

Pour ce qui est du transport et de la manutention, il faut de nouveau souligner l'importance du respect des consignes et, tout particulièrement, des plans de circulation.

Les effets d'un incident ou accident devraient en tout cas être moindres que ceux que l'on pourrait craindre lors d'une chute de fût (s) dans le puits ou lors d'une réaction de décomposition interne incontrôlée d'un fût stocké.

Cependant, il est tout à fait légitime de relever que le conditionnement (traitement et mise en fût) est un facteur très conséquent de limitation des risques et qu'il réduit considérablement la réactivité des produits et les éventuelles émissions de vapeurs (D21, D37).

Envisageons malgré tout les risques qui peuvent se présenter :

2.3.1. Toxicité

L'étude de la toxicité pour chaque classe sur la base des notions de VLE, VME et DL50 figure dans l'étude des dangers (D31 à D37). Il est bien sûr que les produits destinés à être stockés étant essentiellement toxiques, le port d'un équipement permanent de protection se justifie d'autant plus (cf § 2.4.).

La tension de vapeur de la matière stockée peut conduire à la diffusion de produits éventuellement toxiques dans l'atmosphère souterraine.

Le suivi de la présence de tels produits est évidemment rendu difficile par le grand nombre de substances susceptibles d'être concernées.

Ainsi (12), la situation sera d'autant plus facile à gérer que les matières stockées seront mieux séparées et que les valeurs limites ou moyennes d'exposition des polluants dans l'atmosphère sont moins critiques eu égard à la santé des travailleurs (13, 14, 15).

L'exigence de la connaissance de la tension de vapeur des déchets à l'admission est donc d'une importance majeure. Il conviendra ensuite de comparer la teneur calculée du polluant dans le local concerné avec les valeurs limites ou moyennes figurant dans les différentes listes ou publications. On admettra un seuil d'alerte égal à 30 % de la VME (16).

Nous proposons ci-après une méthode d'approche de la gestion de ce risque, sur la base d'une proposition de stockage d'un fût contenant du mercure métallique.

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 (17).

Du fait de la correspondance des pressions partielles et des concentrations volumiques, la concentration volumique à la pression de vapeur 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 26 l (22,4 l à 0°C), la concentration pondérale est de : $8 \times \frac{200}{26} \approx 60 \text{ mg/m}^3$

Cette valeur doit être comparée à 0,05 mg/m³ 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 mg/m³ (30 % de la VME).

Ceci doit donc correspondre à une valeur de tension de vapeur en mercure au-dessus du déchet de $0,008/1200 = 6,6 \cdot 10^{-6}$ mbar ou $6,6 \cdot 10^{-4}$ 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 Pa soit 10^{-1} à 10 mbar) (18).

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

2.3.2. Inflammabilité - Explosibilité (5,6)

En excluant toute substance inflammable (cf § 2.1.1.) de même que le stockage de produits organiques (ce qui diminue la probabilité d'un incendie au fond, qui serait dû à une inflammation ou à une réaction entre produits), on s'entoure déjà de bonnes précautions.

Reste le risque d'un incendie pouvant faire suite à l'explosion d'un fût du fait de la décomposition lente autocatalysée (contrairement à ce qui figure en D26, D29 et D30). Cela nous ramène encore une fois à la nécessité d'une étude de stabilité thermique (cf § 2.6.).

Si les mesures de prévention sont effectivement envisagées (bornes d'incendie, extincteurs, lance d'incendie), il serait bon d'apporter quelques précisions ou de remédier à certaines lacunes :

- pourquoi les extincteurs ne sont-ils pas disposés sur d'autres murs que le mur sud-ouest, en surface ?
- quels sont les types d'extincteurs à employer pour chaque classe de produits ?
- par conséquent, comment est envisagée leur répartition aux différents endroits (en fonction de l'organisation du stockage, en surface et au fond) ?

Bien qu'ayant exclu au départ les produits explosibles, un risque de déflagration d'un fût stocké dont la masse aurait subi une décomposition thermique ou même dans d'autres circonstances la possibilité que des poussières se répandent dans l'atmosphère suite à une rupture d'emballage existent.

Une procédure de classement des matières explosibles mise en oeuvre par le CERCHAR peut être utilisée (cf. annexe). La Commission des Experts pour la Sécurité des Industries Chimiques Suisses a publié un fascicule (18) sur les tests de sécurité des produits s'appliquant pour l'essentiel à des solides.

Nous proposons que soient systématiquement demandés, lors de la procédure d'acceptation les résultats des tests :

- d'auto-inflammabilité (solides - détermination de la température relative d'inflammation spontanée) (7)
- d'inflammabilité (solides) (18)
- d'inflammabilité (substances et préparations qui, au contact avec l'eau ou l'air humide, développent des gaz facilement inflammables en quantités dangereuses) (7)
- d'explosibilité (sensibilité thermique, choc et friction) (7,18).

En ce qui concerne le risque d'explosion de poussières, on peut se limiter au test du tube de Hartmann qui, bien que non rigoureusement représentatif, permet néanmoins une bonne orientation dans la mesure où ce risque semble réduit (même en cas de chute d'un fût dans le puits, il est difficile d'envisager que tout son contenu soit mis en suspension sous forme d'un nuage !). Le test à la boule de 20 l est d'un coût extrêmement élevé et rendrait la procédure dissuasive pour la totalité des produits.

2.3.3. Réactions de produits entre eux

Elles ne devraient pas être possibles si on respecte la règle de compatibilité, en particulier lors de la phase de descente des fûts dans le puits !

A ce sujet, compte tenu des modifications proposées pour les classes de déchets, le graphique en D58 sera extrêmement simplifié car les risques d'incompatibilités sont considérablement abaissés.

Pour les ensembles définis en D59, nous proposons de remplacer l'ensemble D par les 2

nouvelles classes définies à la fin du § 2.1.3, "résidus d'incinération de déchets" et "déchets à base d'amiante".

S'il est louable de regrouper certaines classes entre elles, il ne faudrait pas pour autant perdre de vue qu'un déstockage éventuel est tout à fait plausible à moyen terme. Rappelons simplement que plus de 15000 fûts pour le contenu desquels une réutilisation rentable a pu être trouvée ont déjà été déstockés en RFA (19).

Pour ce qui est des déchets à base d'amiante, bien qu'il n'y a pas lieu de craindre d'incompatibilité avec quoi que ce soit, il est bon néanmoins de les stocker à part dans la mesure où l'on peut assurer que leur stockage est sûrement définitif.

Les résidus d'incinération peuvent, eux, contenir des éléments métalliques pouvant à terme faire l'objet d'opérations de revalorisation.

2.3.4. Réactions entre les produits et l'environnement

La procédure de décontamination en cas d'épanchement de produit est précisée en D60 - D61 (il serait d'ailleurs bon de la rappeler, par un renvoi, dans les différents scénarios d'accidents étudiés dans l'étude des dangers).

En tout cas, les précautions sont prises pour éviter une pollution accidentelle de l'environnement (exemple : dalle étanche et caniveaux en surface).

Une seule remarque :

Il faut préciser quelles pistes de circulation des véhicules sont concernées par l'évacuation directe dans le sol (et ne pas dire "une partie", cf. M32 et P65). D'après P105, on peut logiquement en déduire qu'il s'agit des endroits où il n'y a pas de transport de fûts et donc de contamination possible (endroits pour lesquels on prévoit une citerne de stockage). Mais il faut alors, en P104 préciser là aussi la "partie" des pistes dans la liste de ce que collectera la citerne.

2.4. MESURES DE PREVENTION A PREVOIR

2.4.1. Conditionnement (pré-traitement + emballage)

2.4.1.1. Emballage

Les 8 types de conditionnement (A à H) qui ont été définis (P48 à P52) paraissent adéquats. En fait, toutes les variantes peuvent être envisagées à partir des éléments qui seront employés : fût de 200 l, sac en polyéthylène, fût de 120 l, bouchon ou/et garniture entre les fûts en plâtre, béton, vermiculite ou sable. En tout état de cause, n'importe lequel des types qui ont été définis permet d'assurer un accès au déchet lors du contrôle effectué à la réception des fûts sur le site de stockage.

Seuls les types C et G (bouchon en plâtre) nécessiteraient la destruction (puis la refection) du bouchon pour accéder au fût intérieur, ce qui ne pose pas de problèmes (il est donc inexact d'envisager une quelconque impossibilité sous prétexte de remplissage avec du béton comme indiqués en M24 par exemple ; celui-ci est prévu mais uniquement jusqu'au niveau du couvercle intérieur et jamais sous la forme d'un bouchon).

Par ailleurs, le type A (sans conditionnement interne) est utilisable pour les résidus d'incinération de déchets ainsi que pour les déchets à base d'amiante. Vu la nature de ces déchets, il n'est pas nécessaire de prendre des précautions supplémentaires.

En D41 à D52 est attribué le type de conditionnement valable pour chaque type de déchets. Il serait bon de les justifier en expliquant aussi au préalable les avantages conférés par les différentes variantes de conditionnement.

2.4.1.2. Inertage

Une explication (ou un renvoi à celle-ci) pourrait être envisagée avant D25 !

2.4.2. Contrôles et analyses

Une grande rigueur sera nécessaire dans la tenue des registres, de la comptabilité et de la documentation, ainsi que pour les travaux de laboratoire. Pour ces derniers surtout, une certaine routine risque de s'installer petit à petit et certaines vérifications apparaîtront insidieusement comme n'étant peut-être plus indispensables si aucun problème ne surgit, la quasi-totalité des tests étant (de façon souhaitable !) négatifs.

En ce qui concerne les contrôles futurs au fond, rappelons ceux qui sont prévus :

- contrôle régulier de l'atmosphère souterraine (M44) (voir également § 2.3.1.)
- mesures régulières de convergence pour voir l'évolution des piliers et des galeries au cours du temps (M13)
- mise en place d'un orifice de contrôle (tube) par lequel on pourra suivre la composition de l'air dans les quartiers (M45 et P63).

A noter que la nature des tubes de détection des gaz pour le contrôle de l'atmosphère souterraine, qui devait être précisée à la demande des MDPA dans le dossier PECSIE (M44), ne l'a pas été (P25 et P63).

2.4.3. Contrôle à l'arrivée. Echantillonnage

Il n'est pas facile de se faire une idée claire de la démarche prévue si on se base sur les 2 textes figurant en P71 et P79. Un texte unique serait le bienvenu et doit comporter les points suivants (la plupart sont cités dans les 2 dossiers) :

- contrôle de la fiche d'accompagnement, de la quantité, du mode de conditionnement, de l'étiquetage, de l'aspect extérieur du fût...
- contrôle du dégazage interne éventuel, chaque couvercle de fût devant comporter un perçage prévu à cet effet ; il y a lieu d'insister sur l'importance du problème de la tension de vapeur ; cette mesure se justifie d'elle même
- 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 des déchets ; ceci en plus du contrôle de l'état de la garniture entre les fûts, de la radioactivité (pour tous les fûts) etc... ; la quantité d'échantillon restante devra être conservée au fond afin de permettre d'autres contrôles, en particulier de stabilité thermique, à longue échéance (cf § 2.6.) ; pour les déchets paraissant les plus "sensibles", il pourrait être opportun d'envisager un local de stockage d'échantillons en surface parallèlement à celui au fond. Cela permettra une comparaison sur l'influence des conditions de conservation différentes vis-à-vis de la stabilité dans le temps. L'échantillonnage devra se faire selon les prescriptions des Good Manufacturing Practice (GMP) (20).

Dans certains cas, les déchets qui arriveront sur le site du stockage ne seront peut-être pas exempts de tout reproche. A ce sujet, il serait bon de préciser ce qui est entendu par "petits" manquements (P80) par opposition aux manquements importants qui entraîneront le renvoi des produits à leur expéditeur.

2.4.4. Protection individuelle permanente (D61)

Ce qui est envisagé semble très adapté à la situation. Mais rappelons à nouveau qu'il sera primordial de veiller à l'emploi effectif de cette protection.

2.5. MESURES DE REPARATION EN CAS D'INCIDENT

Il n'y a pas de remarque à formuler en ce qui concerne le local de décontamination, l'infirmierie, le local de secours (M29 et M30) ou le barrage d'urgence (M45 et M46), de même que les mesures de protection en cas d'incident (D61 et D62).

Par contre, une citerne en surface de 30m³ seulement serait très largement insuffisante dans le cas d'un incendie important où l'agent d'extinction serait l'eau : elle se révélerait très vite n'être d'aucune utilité et il faudrait plutôt prévoir un volume de rétention d'au moins 1000 m³.

Etant donné le surcoût que cela impliquerait au niveau du fond, il serait peut-être plus intéressant de n'envisager que la poudre ou le CO₂ pour circonscrire un éventuel sinistre. D'autant plus qu'un certain nombre de déchets sont plus ou moins solubles dans l'eau et que, malgré les précautions prises, on ne peut rejeter l'hypothèse selon laquelle les eaux d'extinction seraient ainsi polluées ; celles-ci pourraient être à l'origine d'une catastrophe bien plus importante si elles rentraient en contact avec des produits "indésirables" vis-à-vis de l'agent contaminant.

2.6. UNE ETUDE NECESSAIRE ET INCONTOURNABLE : LA STABILITE THERMIQUE DES DECHETS AU STOCKAGE (6,21,22)

Nous avons déjà abordé cette question à plusieurs reprises et avons souligné son importance. Cette préoccupation apparaît bien dans le dossier mais sans plus ("Leurs caractéristiques [des déchets] doivent être : ... et surtout une grande stabilité" P47 ou encore "Il n'y aura pas, en effet, de dégagement de chaleur dû par exemple à une réaction exothermique des produits entreposés car tous ceux susceptibles de présenter une telle propriété ne seront pas admis dans le stockage" § 2.4.1, M14)

En fait, il faut absolument envisager la possibilité d'une décomposition lente du contenu d'un fût déjà stocké. Dans l'étude des dangers, il est nécessaire d'en tenir compte dans la liste des incidents (D6), les sources d'incendie (D26, D29 et D30) et de déflagration (D31) etc...

Dans le développement qui suit, nous allons d'abord aborder le problème dans son ensemble, en définissant un certain nombre de principes fondamentaux. Puis, nous nous pencherons sur le cas plus particulier du stockage. Nous évoquerons les différentes techniques de mesure que l'on peut pratiquer en laboratoire et celles que nous recommandons dans le cadre du projet. Nous étudierons aussi un exemple concret traitant du passage des résultats obtenus au laboratoire à une extrapolation du comportement du contenu d'un fût dans le temps.

2.6.1. Présentation générale

L'exécution de réactions chimiques à l'échelle industrielle est souvent accompagnée de dégagements de chaleur considérables. Des quantités d'énergie bien plus importantes encore peuvent être libérées en cas de déclenchement de réactions de décomposition dues à des pannes ou des erreurs de manipulations, conduisant à l'apparition de produits gazeux en volumes importants. La maîtrise des potentiels de dangers thermiques constitue de ce fait un point capital en vue de garantir la sécurité des fabrications chimiques.

Par conséquent, de nombreuses études ont été menées afin de permettre de réduire au maximum la portée des risques inhérents à ces fabrications.

Cependant, il faut bien comprendre que ces travaux s'appliquent non seulement à la conduite des réactions proprement dites, mais aussi, de façon similaire, au stockage de produits et donc par extension au cas qui nous importe, le stockage souterrain de déchets. Le contenu d'un fût,

masse inerte a priori, peut cependant être le siège de réactions secondaires indésirables qu'il s'agit absolument d'éviter.

Celles-ci sont d'autant plus pernicieuses qu'elles se font à une vitesse très lente au départ et qu'elles peuvent donc être indétectables. Ainsi, on admet aisément la nécessité absolue de se prémunir contre les effets catastrophiques que pourrait avoir la libération des énergies correspondantes si elles devaient se transformer en énergie mécanique. On doit donc exiger pour chaque produit des tests très précis dont les résultats permettront de conclure quant à son aptitude ou non à être stocké.

Assurer la stabilité thermique à longue échéance est de toute évidence une - pour ne pas dire la - priorité.

2.6.2. Principes fondamentaux

Deux valeurs permettent de déterminer la quantité maximum d'énergie susceptible d'être libérée sous les conditions de travail les plus défavorables possibles :

- celle de l'enthalpie spécifique de réaction Δh_r (exprimée en $J \cdot kg^{-1}$ et correspondant à l'enthalpie molaire de réaction qui est exprimée en $J \cdot mol^{-1}$) ou de l'enthalpie totale de réaction ΔH_r (exprimée en J)

- celle de la montée en température observée sous des conditions de réaction adiabatiques, ΔT_{ad} (déduite de la précédente) :

$$\Delta T_{ad} = \frac{-\Delta h_r}{C_p}$$

où C_p est la capacité calorifique spécifique de la masse de réaction, exprimée en $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$; on entend par conditions adiabatiques le fait que la totalité du potentiel énergétique d'une réaction soit utilisée pour élever la température de la masse de réaction, en l'absence de refroidissement.

Mais l'énergie de réaction n'est en soi pas significative. Un bilan thermique doit être dressé afin de faire la balance entre la chaleur produite (= puissance thermique d'une réaction,

$\dot{q} = \frac{dq}{dt}$) et celle susceptible d'être éliminée.

La puissance thermique q d'une réaction est égale à l'énergie de réaction libérée par unité de temps ($\frac{dx}{dt}$ = vitesse de conversion exprimée en s^{-1} ; le taux de conversion x , paramètre sans dimension, allant de 0 à 1) . \dot{q} est exprimée en W.

$$\dot{q} = -\Delta H_r \cdot \frac{dx}{dt}$$

\dot{q} varie, conformément à la loi d'Arrhenius, de manière exponentielle en fonction de la température :

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

E_a est une mesure de l'influence de la température (énergie d'activation) [$J \cdot mol^{-1}$]

T est la température absolue donnée en Kelvin

R est la constante des gaz parfaits : $8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$T_{réf}$ la température de référence concernant $\dot{q}(T_{réf})$.

Une élévation de la température de 10K entraîne généralement un doublement ou un triplement de la vitesse de réaction, donc de la puissance thermique.

Lorsque la production de chaleur domine, la température s'élève, entraînant une accélération de la production de chaleur (on se retrouve quasiment en conditions adiabatiques). Le bilan de chaleur devient "surcritique", une situation d'emballement conduisant fatalement à une explosion thermique (il y a dégagement de gaz qui, chauffés sous confinement à des températures assez élevées, provoque une augmentation de pression ; les gaz ainsi comprimés servent de vecteur moteur à la puissance mécanique de destruction).

Les produits formés, gazeux ou non, peuvent présenter des caractéristiques de toxicité propres représentant un danger supplémentaire en cas d'exposition de travailleurs ou d'habitants se trouvant à proximité.

L'explosion thermique se caractérise pour une vitesse initiale relativement lente. Ainsi donc et en cas de détection à un stade précoce, il reste, en général, un temps suffisant disponible pour prendre les contre-mesures qui s'imposent. Dans la phase finale d'une explosion thermique, une réaction fortement exothermique peut toutefois être accélérée à un point tel que tout son potentiel énergétique disponible se libère en un temps extrêmement court.

Pour caractériser la dynamique d'une explosion thermique évoluant sous des conditions adiabatiques en partant d'une température initiale T_0 , l'expression anglaise "Time to Maximum Rate", TMR_{ad} , ou temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale possible s'est avérée pratique à l'usage.

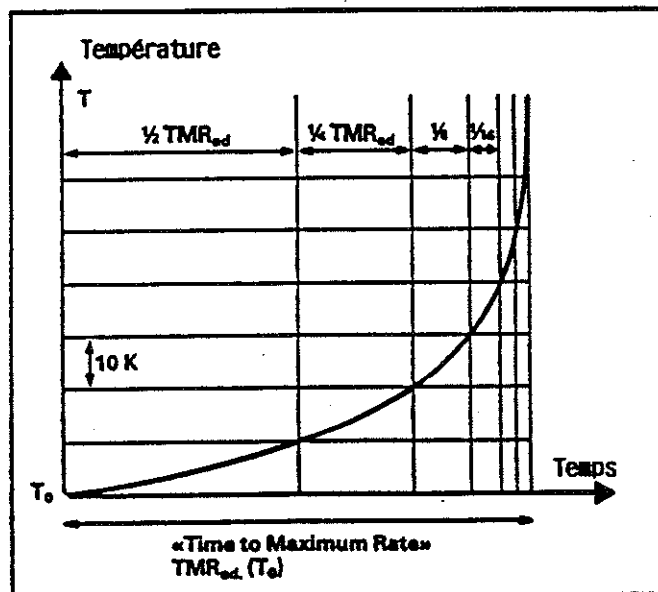


figure 1 : Evolution d'une explosion thermique

Il importe aussi de savoir, si au voisinage du niveau de température atteint lors d'une réaction incontrôlée, d'autres réactions chimiques secondaires peuvent être amorcées, car celles-ci peuvent avoir le même genre de conséquences que la réaction principale.

2.6.3. Le cas du stockage : détermination de la puissance thermique critique d'un fût cylindrique de 200 litres

A la lumière du paragraphe précédent, on s'aperçoit que le cas du stockage est un des plus critiques qui soit. On se trouve en effet dans une situation de confinement thermique, soit en présence de conditions quasi-adiabatiques (les plus défavorables) avec une élimination de chaleur fortement entravée. Un fût stocké peut être comparé à un réacteur soumis à une panne d'agitation ou de refroidissement lors d'une réaction chimique !

L'évolution de la température, si problème il y a, se ferait selon la figure 1 : évolution lente à l'origine et manifestation terminale rapide.

En plus de la chaleur qui s'élimine mal (et qui rompt donc l'équilibre du bilan thermique), le danger peut provenir d'une réaction autocatalytique déclenchée par un maintien prolongé à une certaine température et/ou de la libération de quantités importantes de gaz.

Ce qui doit absolument être garanti est un bilan thermique équilibré dans un domaine "subcritique", également pour des périodes de longue durée.

2.6.3.1. Evolution adiabatique

Nous avons déjà signalé les deux données thermodynamiques qui permettent de décrire l'évolution adiabatique d'une réaction chimique : ΔT_{ad} et TMR_{ad} . Le ΔT_{ad} donne la température maximale accessible à l'occasion de la dérive adiabatique d'une réaction.

Un ΔT_{ad} petit conduit à des profils de température relativement plats. D'un ΔT_{ad} plus important peuvent résulter des explosions thermiques dont la puissance de destruction peut atteindre celle correspondant aux détonations de substances solides !

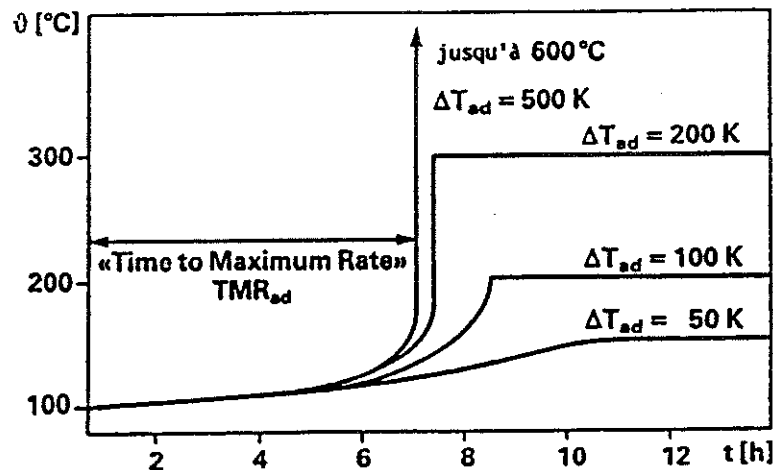


figure 2 : Evolution adiabatique d'une réaction en fonction du potentiel énergétique ; montée en température adiabatique, ΔT_{ad}

Postulat : Réaction du premier ordre
 puissance initiale : 1 W.kg^{-1} à 100°C
 énergie d'activation : 100 kJ.mol^{-1}

La connaissance de la puissance thermique q_0 d'une réaction permet de calculer la durée d'accès à la vitesse maximale de réaction en régime adiabatique, TMR_{ad} , d'après la formule approchée :

$$TMR_{ad} = \frac{C_p \cdot R \cdot T_0^2}{\dot{q}_0 \cdot E_a} \text{ [s]}$$

C_p [J. kg⁻¹. K⁻¹]

$R = 8,314$ J.mol⁻¹. K⁻¹

T_0 [K]

\dot{q}_0 [W. kg⁻¹]

E_a [J. mol⁻¹]

chaleur spécifique (estimation, mesure)

constante des gaz parfaits

température absolue (°C + 273)

puissance thermique spécifique à T_0

énergie d'activation (définit l'influence de la température sur q ; elle doit être estimée, par exemple au moyen de mesures)

Rappelons que la valeur de TMR_{ad} diminue de moitié à un tiers, pour chaque augmentation de 10°C, par rapport à une température initiale donnée (ceci vient du fait que TMR_{ad} est fonction de la puissance thermique, cf § 2.6.2. et figure 1).

Il faut cependant avoir toujours présent à l'esprit, que certaines données périphériques secondaires, même peu importantes, telles les erreurs inhérentes à la précision des mesures, des fluctuations dans la composition du déchet, voire avant tout des influences autocatalytiques, peuvent avoir des effets tout aussi importants que ceux de la température. Certains effets catalytiques, indépendants de toute influence thermique, peuvent également provoquer une accélération massive de la vitesse de décomposition, dont il faut tenir compte, cas par cas.

2.6.3.2. Bilans thermiques dans des situations de confinement thermique

Les commentaires du paragraphe précédent excluent totalement une quelconque élimination de chaleur. Dans la réalité, il arrive un moment où s'établit un effet de refroidissement plus ou moins important, en fonction du gradient de température entre l'intérieur du fût (où la température croît) et le milieu ambiant (40°C ≈).

Pour établir des bilans thermiques représentatifs, il est important de repérer le lieu où l'on a la résistance maximale au transfert de chaleur. Dans le cas des substances solides au repos, le transport de chaleur se fait essentiellement par conduction et dépend donc du coefficient de transmission de chaleur de la substance concernée.

Dans un fût, le transport de chaleur par conductibilité dans la masse est déterminant (l'influence de la paroi est négligeable) : c'est là que se situe le goulot d'étranglement à la transmission de chaleur, qui est en l'occurrence, surtout dans le cas de matières organiques, plutôt mauvaise !

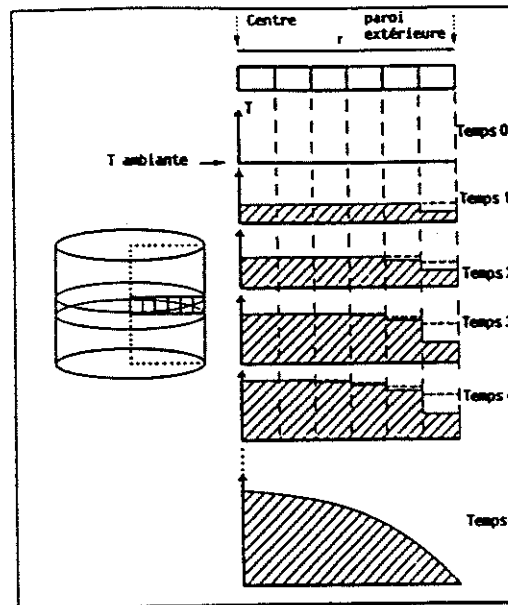


figure 3 : Modèle de conductibilité thermique dans un corps solide cylindrique

La figure 3 illustre la distribution des températures telle qu'elle s'établit, en raison du confinement thermique, dans un élément de volume taillé perpendiculairement à l'axe dans un fût (réceptif cylindrique).

Nous considérerons ainsi les profils de température s'établissant avec le temps dans une masse solide de forme cylindrique, par suite d'une réaction exothermique, se déroulant dans le milieu solide. Ces profils sont pris sur un rayon r situé à mi-hauteur, entre l'axe du cylindre et sa paroi extérieure. Au moment zéro, la température est égale à celle du milieu ambiant, donc répartie de manière homogène à travers toute la masse.

Considérons l'élément du cylindre en son centre (sur son axe). En l'espace de temps, allant de zéro à un, la température s'élève d'une certaine valeur, de par la chaleur libérée. Le même phénomène se reproduit dans les éléments de volume voisins, constitués par la même matière, soumise à la même réaction. La température reste ainsi répartie de manière homogène à travers toute la masse. Aucun gradient de température ne peut s'établir, la réaction évolue de manière adiabatique. Le seul élément de volume cédant quelque chaleur au milieu ambiant est celui se trouvant à la paroi extérieure du cylindre. Sa température suivra ainsi celle des éléments voisins intérieurs, avec une certaine hystérèse. Ce phénomène se propage progressivement vers l'intérieur de la masse solide, le refroidissement se faisant toutefois sentir d'autant moins que l'élément considéré se trouve plus près du centre du cylindre.

Le temps nécessaire pour que ce refroidissement se fasse sentir en un point donné à l'intérieur de la masse, augmente avec le carré de la distance de celui-ci à la paroi du cylindre ; c'est-à-dire, qu'un élément de volume situé au centre de la masse se comporte de manière adiabatique durant un certain temps, spécifique aux dimensions géométriques de la masse solide et caractéristique pour ses propriétés de transmission de chaleur.

Ce temps caractéristique et spécifique quant aux conditions d'élimination de chaleur, s'établissant dans un milieu solide donné, doit à présent être comparé avec le temps "TMR_{ad}", correspondant au moment de la vitesse maximale d'une dérive adiabatique de température. Il est ainsi facile de savoir si une explosion thermique se produira ou non :

- si le temps TMR_{ad} apparaît sensiblement inférieur au temps caractéristique pour l'élimination de chaleur mentionné plus haut, rien ne s'oppose à l'explosion thermique de la substance au coeur de la masse, laquelle s'est comportée de manière strictement adiabatique jusque là.

- si au contraire le temps caractéristique de l'élimination de la chaleur au coeur de la masse devait prédominer en temps utile, le mécanisme de l'explosion thermique s'en trouverait interrompu et remplacé par un état quasi-stationnaire équilibré, entre la production de chaleur et son élimination. Cet état stationnaire se prolongerait jusqu'au moment où la consommation des composants réactifs entraînerait, de par les concentrations décroissantes, une diminution progressive du taux de production de chaleur.

Les bilans thermiques explicites, discutés plus haut, établis sur la base d'une approche successive sur un nombre limité d'éléments de volume, à partir de données cinétiques expérimentales et de puissances thermiques déduites des lois de la conductibilité de la chaleur, sont reproductibles avec plus de précision par simulation sur ordinateur.

Des modélisations diverses en fonction de la puissance thermique, de la température ambiante et de la masse stockée permettent d'estimer les conditions à respecter pour une sécurité suffisante. Dans notre cas, la température du stockage et les conditions de confinement thermique (taille du fût, masse par fût) étant fixées, il faut jouer sur la limitation du temps de stockage (en l'occurrence la périodicité des contrôles).

2.6.3.3. Puissances thermiques critiques et temps de réponse caractéristiques su refroidissement au sein des substances au repos

Sous une forme simplifiée, mais néanmoins représentative des situations réelles, l'évaluation d'une réaction libérant de l'énergie dans le contenu solide d'un fût de 200 l non isolé, peut se faire de deux manières :

- l'influence des pertes de chaleur à la paroi extérieure (convection naturelle) est négligée, par rapport à la conduction de chaleur au sein de la masse solide.

- la consommation des réactifs par la réaction en cours est négligée (on suppose la réaction d'ordre zéro). Cette hypothèse se vérifie en particulier pour les réactions fortement énergétiques, dont la phase initiale, à elle seule, détermine pratiquement toute l'évolution. Le cas particulier d'une réaction autocatalytique sera discuté par la suite.

Ceci étant, les puissances thermiques respectives peuvent être déduites à partir de la formule de Frank-Kamenetskii :

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

λ	conductibilité thermique	$[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
ρ	densité	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
r	rayon	$[\text{m}]$
E_a	énergie d'activation	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$

δ_c est un paramètre critique de forme sans dimensions et qui vaut 2,37 pour un cylindre dont la hauteur est le triple du rayon r (c'est le cas du fût de 200 l).

Application : en admettant $\lambda = 0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $\rho = 3000 \text{ kg.m}^{-3}$, $r = 0,28 \text{ m}$ et $E_a = 50000 \text{ J.mol}^{-1}$, on obtient pour un fût de 200 l stocké à 40°C :

$$\dot{q}_{\text{crit}} = \frac{2,37 \cdot 0,1 \cdot 8,314 \cdot 313^2}{3000 \cdot 0,28^2 \cdot 50000} \approx 16 \text{ mW.kg}^{-1}$$

2.6.4. Quelques méthodes expérimentales permettant une caractérisation des réactions de décomposition

On ne saurait trop insister sur l'importance du choix de bonnes méthodes d'échantillonnage (se reporter aux GMP concernant l'échantillonnage (19)). Il est tout à fait inutile de tester un échantillon si ce dernier n'est pas représentatif de l'ensemble dont il a été prélevé, les résultats des tests effectués pouvant alors conduire à des conclusions tout à fait erronées !

Si la représentativité des échantillons soumis aux tests peut influencer sensiblement le résultat des mesures, il en est de même pour ce qui concerne d'éventuelles fluctuations expérimentales ou erreurs systématiques, imputables aux concepts et aux techniques de mesure employés. De telles contingences restrictives et les incertitudes qui peuvent en résulter, doivent toujours rester présentes à l'esprit dans le contexte de l'interprétation pratique des résultats obtenus.

Il est en particulier inutile de tendre vers une précision exagérée des mesures, compte tenu des marges de sécurité dont on dispose.

2.6.4.1. Techniques microcalorimétriques (microthermoanalyse)

Le principe est schématisé ci-dessous :

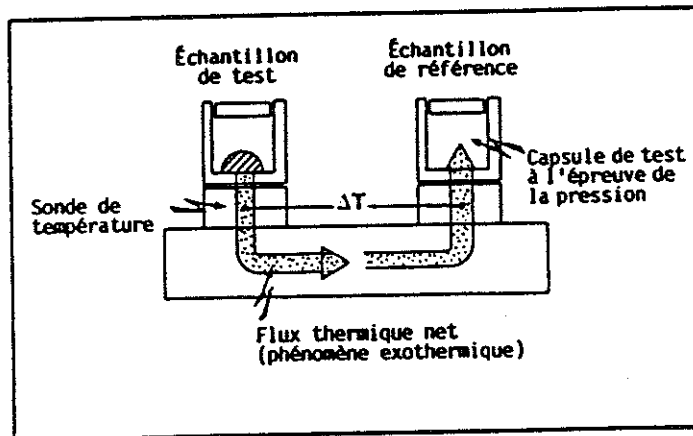


figure 4 : Microthermoanalyse

On utilise deux capsules étanches identiques résistant à une pression de 100 atm. au moins et à l'extérieur desquelles sont placés les capteurs de température. L'une sert de référence, l'autre contient l'échantillon (5-20mg).

Deux principes de mesures peuvent être utilisés :

- on laisse s'établir la différence de température entre la capsule-échantillon et la capsule de référence et c'est elle que l'on mesure (ATD, Analyse Thermique Différentielle)
- la température des 2 capsules est régulée de manière à ce qu'aucune différence de température n'apparaisse entre l'échantillon et la référence ; dans ce cas, on mesure la

différence des puissances thermiques des 2 résistances chauffantes (DSC, calorimétrie différentielle à balayage).

L'étude peut être conduite soit avec augmentation régulière de la température de travail (balayage de température) soit à température de l'enceinte (qui englobe les 2 capsules) constante (isotherme).

Mesures en balayage de température (mesures effectuées sous programmation linéaire de température)

La microthermoanalyse se prête tout particulièrement à la détermination des potentiels énergétiques libérés au sein d'un échantillon comme le montre la figure 5 sur laquelle apparaissent les différentes grandeurs auxquelles on a accès en exploitant les résultats expérimentaux (b.) à partir du diagramme de mesures (a.).

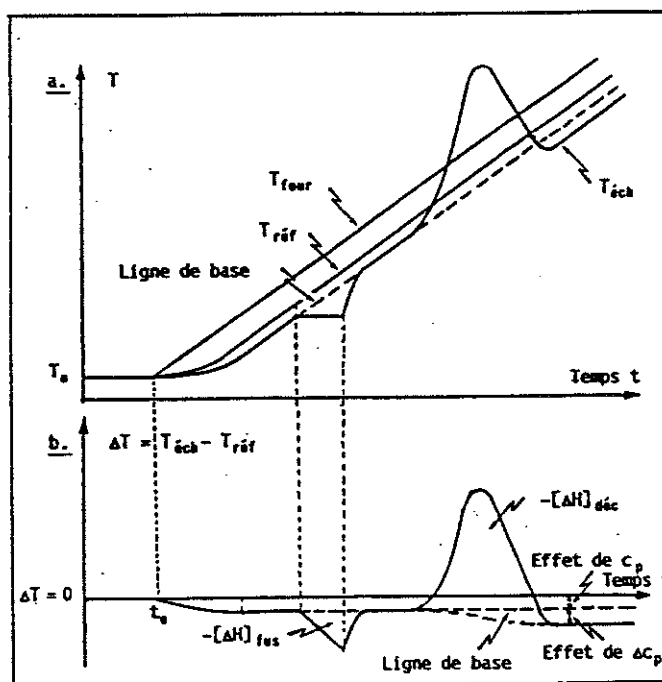


figure 5 : Thermoanalyse différentielle :
a - mesures en balayage de température
b- exploitation des résultats expérimentaux

Mesures en régime de température isotherme

Le comportement thermocinétique d'une substance donnée peut être élucidé de manière satisfaisante par une série de mesures isothermes qui compléteront les mesures faites en balayage de température.

De tels traitements à température constante (de plus en plus basse) permettent de déterminer la température la plus basse à laquelle plus aucune exothermie n'est détectable durant un certain laps de temps (8h, sur la figure 6). De plus, un éventuel comportement autocatalytique est immédiatement repéré.

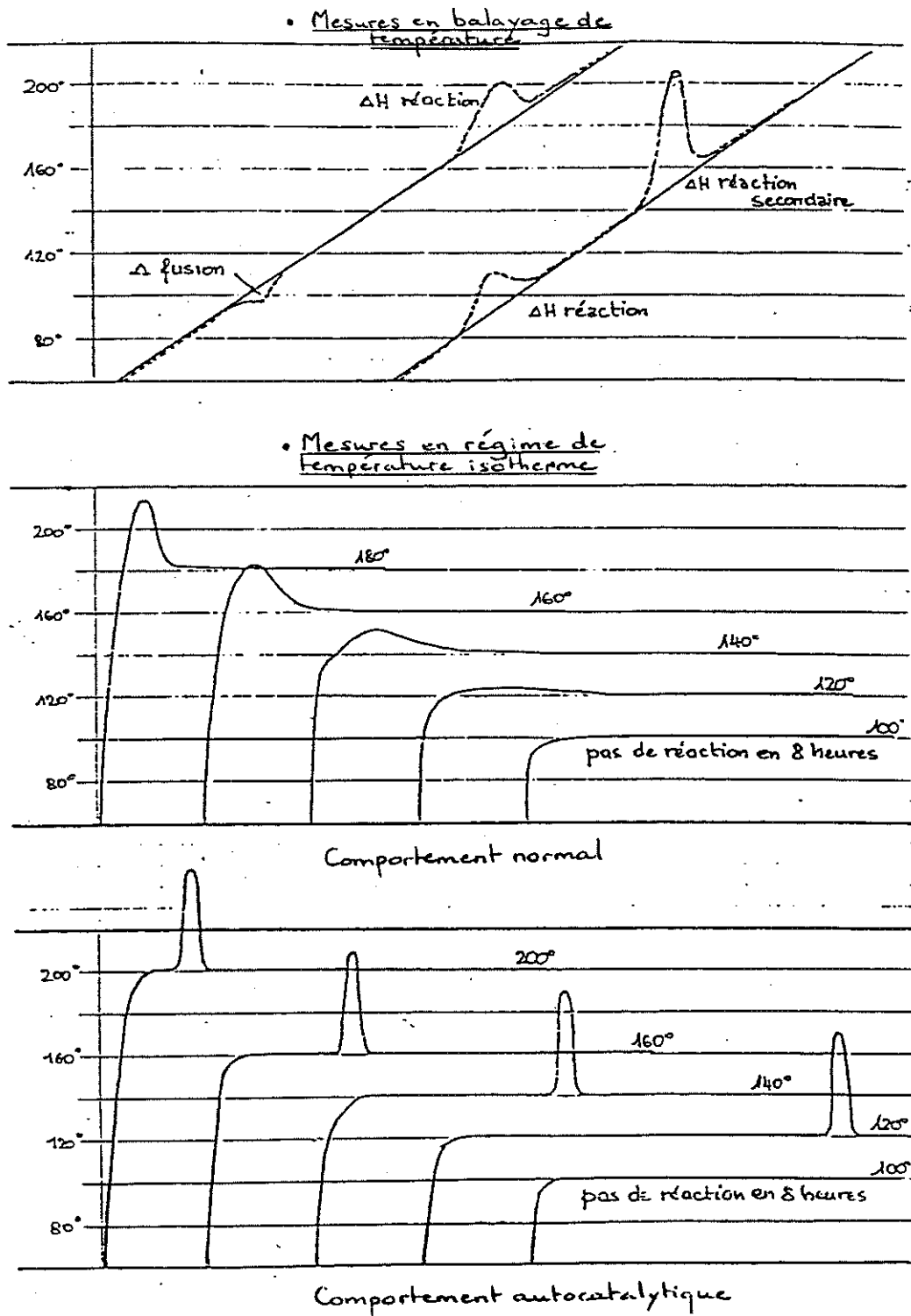


figure 6 : Etude de la stabilité thermique par calorimétrie différentielle

L'influence de la température peut être ramenée à une puissance thermique qui augmente ou à un temps de référence qui diminue en fonction de celle-ci. Le diagramme logarithmique de la figure 7 illustre de manière élégante ces lois thermiques et cinétiques. Il est facile de tracer les deux droites de cette figure, disposant pour chacune d'elles des points correspondant aux différentes températures auxquelles les mesures ont été faites.

Ces droites d'Arrhenius ont un intérêt pratique évident : elles permettent d'estimer par extrapolation (avec précaution) les vitesses de réaction (donc les puissances thermiques instantanées) correspondant à des températures basses ou hautes qui se prêtent plus difficilement à une investigation expérimentale.

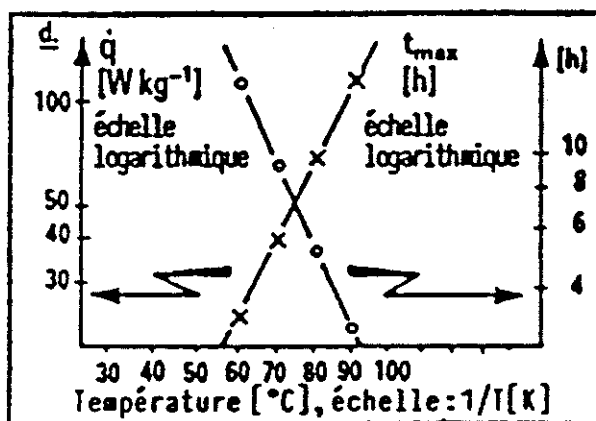


figure 7 : Exploitation des mesures thermoanalytiques isothermes

2.6.4.2. Techniques de mesures adiabatiques

La température de l'enveloppe du calorimètre (par exemple Accelerated Rate Calorimeter (ARC)) est réglée par celle de l'échantillon que l'on chauffe progressivement ; l'échantillon ne peut donc jamais perdre de chaleur et s'il est le siège d'une réaction chimique à partir d'une certaine température, cette réaction s'accéléra au fur et à mesure de la montée en température (loi d'Arrhenius).

Cette façon de travailler permet donc de mettre en évidence si la réaction exothermique s'atténue d'elle-même au bout d'un certain temps et ne comporte pas de risque ou, au contraire, si l'énergie contenue est telle que la réaction évolue vers l'explosion thermique.

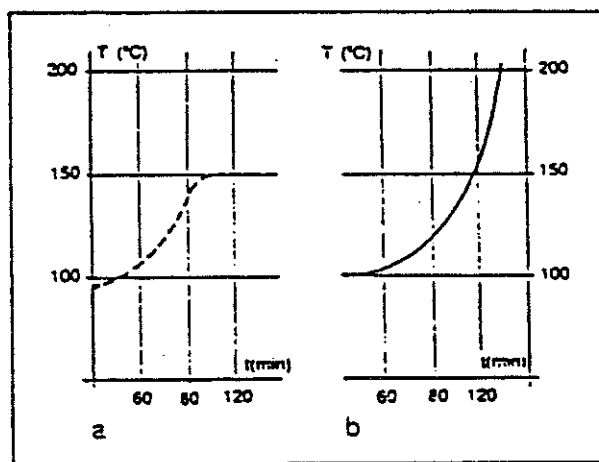


figure 8 : Evolution de la température de l'échantillon en calorimétrie adiabatique.

- substance se comportant comme un corps inerte
- substance ayant une vitesse et une chaleur de réaction plus élevées

Pour interpréter les résultats obtenus, on peut à nouveau utiliser un diagramme d'Arrhenius, en portant en ordonnée le logarithme de la vitesse d'autoéchauffement et en abscisse l'inverse de la température absolue. La figure 9 représente ainsi les courbes, telles qu'elles se présentent dans le cas de réactions (d'ordre zéro et d'ordre un) se déroulant sous des conditions strictement adiabatiques. Les mesures prennent pour température initiale (85°C), celle à laquelle un échauffement spontané de 0,01°C par minute se manifeste, la température suivant son cours ascensionnel par la suite.

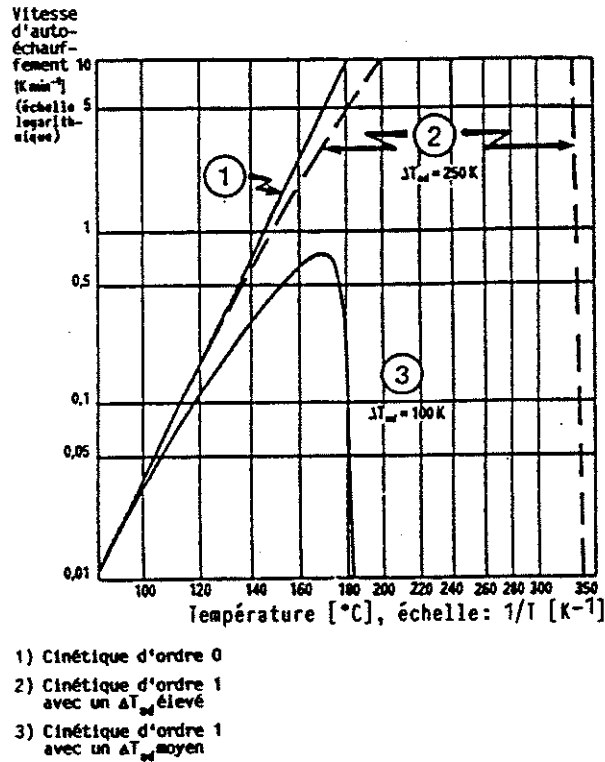


figure 9 : Vitesse d'échauffement spontanée observée à l'occasion de tests effectués sous des conditions adiabatiques

La pente initiale de la courbe de vitesse d'échauffement (accélération maximale au moment zéro), constitue une mesure directe particulièrement sensible de l'énergie d'activation en cause. Celle-ci permet d'effectuer des extrapolations en fonction de la température, par exemple, celle de la puissance thermique initiale (vitesse initiale d'échauffement) mesurée à la température T_0 , vers d'autres températures.

On peut ainsi déterminer TMR_{ad} (se reporter aux formules des § 2.6.2. et 2.6.3). Mais les extrapolations de données relatives à des réactions autocatalytiques doivent être exploitées avec prudence.

2.6.4.3. Techniques de mesures isopériboliques

Il s'agit de tests quasi-isothermes pour lesquels la température de l'enveloppe du calorimètre est réglée à une valeur constante. A l'équilibre, une différence de température s'établit entre l'échantillon et l'enveloppe. Celle-ci est nulle pour la figure 10a, mais détectable pour la figure 10b: la température de l'échantillon, supérieure à celle de l'enveloppe, indique une exothermie en provenance de l'échantillon.

En fait, partant d'une température relativement basse, l'expérience est menée en élevant pour chaque mesure, la température de l'enveloppe d'un certain incrément (10K par exemple) en vue de déterminer la température à laquelle l'échauffement spontané ΔT mesuré atteint, sans la dépasser, une valeur fixée, de l'ordre de 2K par exemple. Il est convenu de qualifier de "température limite" celle déterminée lors de tels tests.

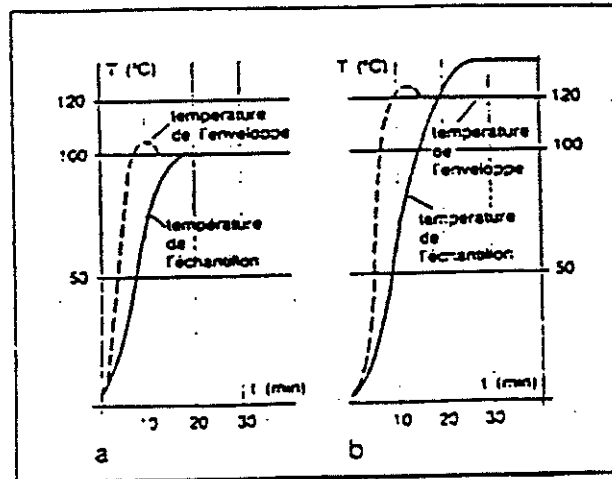


figure 10 : Evolution de la température de l'enveloppe et de la température de l'échantillon en calorimétrie quasi-isothermique

Pour caractériser les résultats obtenus, on choisira de préférence la température à laquelle un premier effet exothermique se manifeste. (on l'appelle "température initiale de décomposition"). Mais il faut être prudent ! Cette température n'est pas une constante spécifique à la substance examinée, fixant la valeur limite au-dessous de laquelle aucune réaction ne se produit. Pour être à même de juger à partir de quelle température le bilan thermique d'une opération définie devient critique, il faut se souvenir que les réactions progressent plus ou moins rapidement en fonction de la température, cette dernière dépendant de plus de la puissance momentanée d'élimination de chaleur. On peut en tout cas interpréter ces "températures initiales de décomposition" comme étant celles auxquelles les puissances thermiques à déterminer dépassent la limite de sensibilité du test effectué.

Les tests isopériboliques sont employés pour délimiter des "marges de sécurité", en général de manière plus ou moins empirique. Celles-ci traduisent parfaitement bien les extrapolations que l'on peut effectuer depuis l'échelle du laboratoire vers l'échelle industrielle.

L'exemple qui suit est un exemple concret de l'interprétation que l'on peut faire des résultats de mesures isopériboliques (le produit étudié n'a pas les mêmes caractéristiques que celui du § 2.6.3.3).

Considérons une réaction de décomposition dont la puissance thermique atteint une limite de sensibilité d'environ 500 mW.kg^{-1} , à l'occasion d'un test effectué dans un vase de Dewar, (système de confinement particulier - bouteille "thermos" de très bonne qualité) de 200 ml. L'interprétation prudente d'un tel test au moyen de la formule de Frank-Kamenetskii (cf. § 2.6.3.3.), amène à conclure que cette valeur équivaut à la puissance critique correspondant à un récipient plein, non isolé, d'une capacité d'environ 5,6 litres.

On peut donc en conclure, en arrondissant les chiffres, que la limite de sensibilité de ce test, respectivement que la température limite de sécurité qui en résulte, correspondent directement au volume d'un cylindre de 5 litres. Si l'on désire par contre, évaluer la limite de sensibilité de la même substance dans le cas d'un fût plein de 200 litres, une puissance thermique même nettement inférieure apparaîtra déjà comme étant critique.

Comme la proportion ci-dessous (rapport de proportionnalité selon la formule de Frank-Kamenetskii) le montre, la puissance thermique critique varie, tout autre paramètre restant constant, en raison inverse des carrés des rayons des cylindres examinés.

$$\text{facteur d'extrapolation} = \frac{\dot{q}_{\text{crit 1}}}{\dot{q}_{\text{crit 2}}} = \frac{r_2^2}{r_1^2}$$

Ceci mène, dans le cas d'un fût de 200 litres, à une valeur de la puissance thermique critique d'environ 40 mW.kg^{-1} , soit à un "facteur d'extrapolation" de l'ordre de 12 (cf. figure 11).

Ce qui vient d'être exposé est donc une autre méthode que le calcul du § 2.6.3.3. pour aboutir à la valeur de la puissance thermique critique d'un fût de 200 l ; à noter que le calcul nécessite lui aussi la connaissance de certains paramètres et donc des mesures préalables.

Rayon		0,08 m	0,28 m
Facteur d'amplification	1	1	12
Sensibilité, respectivement puissance thermique critique	500 mW.kg^{-1}	500 mW.kg^{-1}	40 mW.kg^{-1}

figure 11 : Extrapolation concernant la puissance thermique critique (valeurs arrondies)

Pour déterminer, à présent, les températures au-delà desquelles les substances examinées peuvent subir une explosion thermique à l'occasion d'un stockage prolongé dans un fût de 200 litres, il suffira de tenir compte du dit facteur d'extrapolation 12, déterminé comme expliqué plus haut, dans le contexte des droites d'Arrhenius, telles qu'elles sont représentées dans la figure 12.

La droite relative aux puissances thermiques critiques, respectivement les limites de sensibilité, d'une substance stockée dans un fût de 200 litres, sont déduites de la formule de Frank-Kamenetskii. Elle indique les valeurs des puissances thermiques critiques, en fonction des températures décroissantes (par exemple 40 mW.kg^{-1} à 150°C , respectivement 26 mW.kg^{-1} à 50°C).

Les droites d'Arrhenius, correspondant aux énergies d'activation indiquées sont déduites de la formule (cf § 2.6.2.), permettant de calculer, pour différentes températures, les puissances thermiques disponibles, en se fondant sur les paramètres de référence déterminés au laboratoire (dans le cas de la figure 12 : puissance critique de référence de 500 mW.kg^{-1} , correspondant à une température de référence de 150°C).

L'abscisse au point d'intersection entre la droite de puissance thermique relative au fût de 200 litres et celle d'Arrhenius, résultant des tests de laboratoire, indique une température d'environ 115°C (énergie d'activation = $100000 \text{ J.mol}^{-1}$), à laquelle les deux puissances deviennent égales. Cette température (et non celle de 150°C déterminée lors des tests) est donc celle à considérer comme critique à l'occasion du stockage dans un fût de 200 litres.

Ceci étant, l'énergie d'activation (pente de la droite d'Arrhenius) n'est généralement pas connue. Sa connaissance exacte, nécessaire dans notre cas (cf. § 2.6.5.), suppose un effort expérimental non négligeable. Il est donc de bon conseil, de choisir en première approximation des énergies d'activation plutôt faibles, lors de calculs énergétiques effectués dans un cadre donné. Comme le montre la figure 12, les droites d'Arrhenius qui ont été calculées pour des énergies d'activation de 70000 J.mol^{-1} , respectivement 40000 J.mol^{-1} conduisent, aux points d'intersection concernés, à des températures critiques de 97°C , respectivement 63°C . A cette dernière valeur correspondrait, à titre d'exemple, une marge de sécurité de l'ordre de 87°C , conformément à la flèche horizontale portée dans la figure.

Des commentaires qui viennent d'être présentés, il ressort clairement, qu'une diminution des températures critiques accompagne obligatoirement toute extrapolation allant de l'échelle du laboratoire vers celle de l'échelle industrielle. Pour autant que le facteur d'extrapolation reste dans des limites relativement étroites, il est parfaitement justifiable de généraliser, en les simplifiant, les raisonnements complexes qui viennent d'être développés.

On attribuera ainsi, exprimée de manière absolue en degrés celsius, une marge de sécurité appropriée, jugée suffisante, pour délimiter les conditions opératoires à respecter. Il est toutefois évident que des limites précises encadrent de telles simplifications. Si des facteurs d'extrapolation importants devaient se présenter, les températures critiques évaluées à la faveur de tels raisonnements simplificateurs apparaîtraient trop étroites. La figure 12 illustre de manière frappante toute l'importance revenant à une connaissance précise des énergies d'activation en jeu, tout particulièrement quand il s'agit d'évaluer avec exactitude d'éventuelles situations critiques et dangereuses.

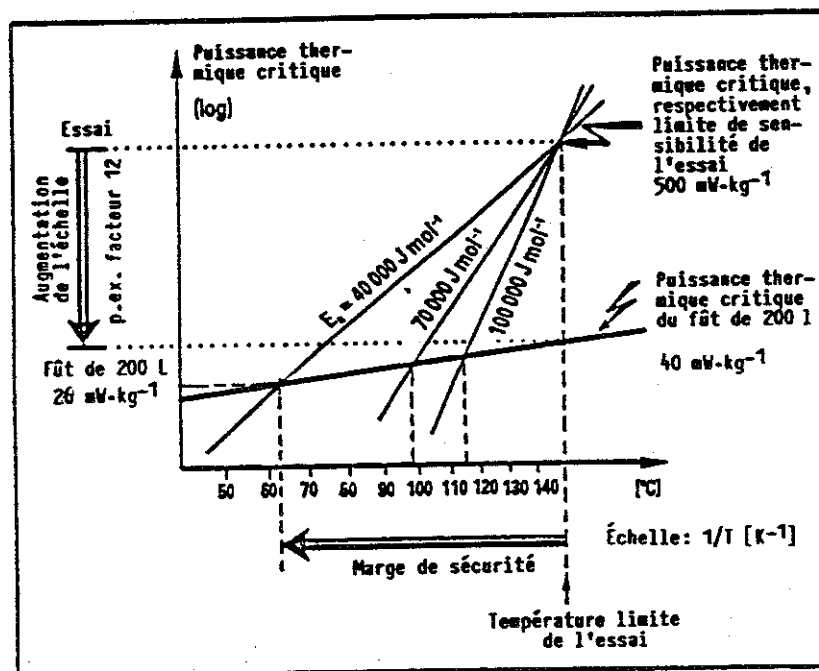


figure 12 : Marges de sécurité à envisager selon différentes énergies d'activation pour l'extrapolation citée en figure 11

2.6.5. Stratégie pour le stockage

Comme on a pu s'en apercevoir, les différentes techniques ont chacune leurs avantages spécifiques et permettent globalement d'accéder aux différents paramètres de façon complémentaire.

On ne serait trop recommander de les utiliser toutes pour être certain de la stabilité

thermique d'un déchet. Néanmoins, les techniques de mesures adiabatiques et isopériboliques seront plutôt des techniques d'appoint pour les cas les plus complexes. Dans la plupart des situations, il devrait être suffisant d'employer les techniques microcalorimétriques, en l'occurrence d'effectuer :

- une DSC (balayage de température) avec une vitesse de chauffe de $4^\circ/\text{mn}$; il ne faut pas aller trop vite, afin d'obtenir une précision satisfaisante ; ce test représente environ une journée de travail (température limite : 800°C)
- des tests ATD isothermes à au moins 3 températures, choisies au seuil de l'exotherme relevé lors de la DSC ; une autre journée de travail devrait largement suffire pour cela.

Soit, en fait, les essais représentés en figure 6.

La DSC permet une excellente approche globale. Elle permet de situer l'emplacement de l'exotherme éventuel par rapport à la température de 40°C ainsi que d'approcher l'ampleur de l'effet thermique en cause.

Elle sera une excellente indication pour l'approche du problème de l'incendie d'un véhicule minier (scénario 2, D95 à D100), par exemple, et de son influence sur les fûts transportés.

Un test plus fruste (Geigy-Kühner), en bloc chauffant, permet d'étudier le comportement d'échantillons d'une masse de quelques grammes. La sensibilité est bien sûr bien moindre mais sa mise en oeuvre est moins onéreuse que pour les méthodes précédentes. De plus, on peut mesurer le volume gazeux dégagé et vérifier l'inflammabilité éventuelle de celui-ci.

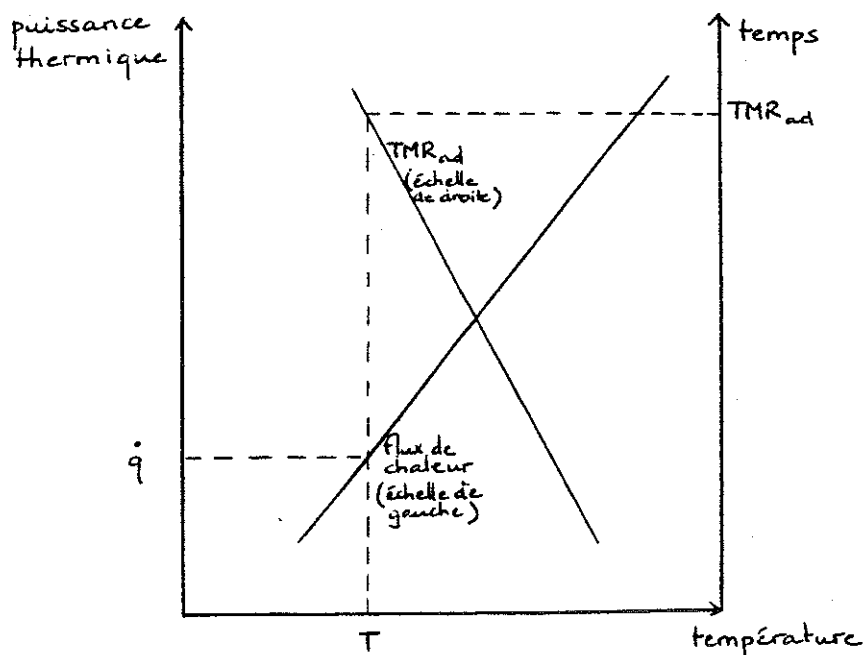
L'exploitation des mesures isothermes se révélera aussi très intéressante. On pourra relever sur chaque thermogramme la valeur du flux maximum. Le flux de chaleur étant directement proportionnel à la vitesse de réaction, on pourra placer ces valeurs dans un diagramme d'Arrhenius

$$\ln \dot{q}_0 [\text{W/kg}] = f\left(\frac{1}{T [\text{K}]}\right)$$

On en déduira alors l'énergie d'activation.

A ce moment-là, l'expression du § 2.6.2. donnant $\dot{q}(T)$ permet d'extrapoler le flux de chaleur pour des températures inférieures à celles des mesures ATD et donc de calculer les TMR_{ad} correspondants.

On obtiendra ainsi un graphique du type :



On pourra donc lire le temps correspondant à la température du stockage. Celui-ci devra être de plusieurs dizaines d'années. L'on admettra de ne pas dépasser les 3/4 de cette durée avant le prochain contrôle de stabilité thermique, qu'on effectuera sur une partie de l'échantillon conservé en mine dans les mêmes conditions que le fût. La comparaison de ces nouveaux résultats avec les premiers permettra de prendre une décision quant à la poursuite, sans plus de risque, du stockage, pour une nouvelle période à définir.

De façon complémentaire, les essais de DSC permettent d'estimer la température minimum à laquelle un exotherme correspondant à une situation d'équilibre thermique doit être détecté (\dot{q} produit par la réaction $\leq \dot{q}$ pouvant être évacué par le refroidissement ambiant au stockage).

Si nous reprenons le résultat du calcul du § 2.6.3.3. ($\dot{q}_{\text{crit}} = 16 \text{ mW.kg}^{-1}$) et en admettant un seuil de sensibilité de 10 W.kg^{-1} , pour la DSC, l'application de la loi d'Arrhenius (cf. § 2.6.2. p. 14) nous donne une température correspondante d'environ 200°C . Cela signifie que, si l'on détecte un exotherme à 200°C ou plus haut, le fût se trouve en situation d'équilibre thermique subcritique à 40°C .

2.7. DIVERS

Quelques remarques supplémentaires :

- il serait intéressant d'exposer clairement la différence entre le stockage MDPA prévu et celui de Herfa-Neurode (galeries creusées à neuf ou non...) comme cela a été fait en (23).

- il y a lieu effectivement de privilégier la réception des déchets par rail (24), mais seulement dans le cas où le fournisseur est raccordé à un embranchement (sinon, les opérations de chargement/déchargement majorent les risques).

- il conviendrait de développer un peu la question de l'utilisation des engins diesel en insistant sur le fait qu'ils doivent être anti-déflagrants, que les gaz d'échappement et la vapeur d'eau produite ne présentent aucun problème vu le très gros débit d'air qui circule, etc...

- un plan en coupe plus précis que l'annexe 3 bis serait souhaitable pour illustrer le texte (pas simple à comprendre) figurant en P60 et M38 concernant les recettes, ainsi que celui figurant en P97 et P98 à propos du dispositif d'aéragé. Il faudrait d'ailleurs donner quelques explications supplémentaires à ce sujet, dans le cas d'une panne.

3. CONCLUSION SUR LA FAISABILITE DU PROJET PAR RAPPORT A LA SECURITE CHIMIQUE

Par rapport à l'Avant-Projet Sommaire N°3 (M.D.P.A.) et au Dossier d'Installation Classée, dont les auteurs témoignent d'un intérêt très marqué pour la sécurité chimique, nous faisons un certain nombre de propositions.

3.1. PRODUITS A STOCKER.

Par rapport à la liste de ceux envisagés,

3.1.1. Exclusion formelle des produits instables dans le temps (en particulier produits phytosanitaires organiques, résidus de distillation, ce qui par ailleurs diminuera les risques d'incompatibilité).

Nous proposons une démarche permettant de cerner, pour tous les produits dont le stockage est demandé, ce comportement redouté éventuel.

Elle fait appel à des mesures de calorimétrie différentielle, à programmation de température et isothermes, et permettra de déterminer la puissance thermique critique des matières en fûts et d'assurer ainsi le stockage de ceux-ci, à la température de 40°C, pendant une durée raisonnable avant de devoir procéder éventuellement à des mesures de contrôle. Dans le cadre de ces tests, il faudra vérifier l'absence de vapeurs.

En tout état de cause, il est opportun de demander communication des rapports des tests effectués.

3.1.2. Exclusion des produits organiques en général. Ils relèvent de l'incinération qui, en les détruisant, supprime définitivement le problème de leur toxicité.

3.1.3. Vérification de la non inflammibilité au moyen de tests préalables.

3.1.4. Adjonction de deux classes supplémentaires :

- les cendres d'incinération, qui sont des déchets "ultimes"
- l'amiante et les déchets à base d'amiante non chargés de matières organiques, dont le stockage peut être considéré comme "définitif".

Pour le reste, les propositions des MDPA assurent une sécurité chimique optimale.

3.2. SECURITE DES OPERATIONS PAR RAPPORT AUX PRODUITS

Elle repose pour l'essentiel sur le respect des procédures avant la livraison des déchets pour les producteurs de ceux-ci et le respect des consignes par les travailleurs entre la livraison des déchets et le stockage. Ces procédures sont satisfaisantes.

3.3. RISQUES LIES AUX PRODUITS EN CAS D'INCIDENT OU D'ACCIDENT ENTRAINANT LA RUPTURE D'EMBALLAGE

3.3.1. Toxicité

La surveillance de l'atmosphère du stockage est essentielle. Il y aura lieu de procéder régulièrement à des mesures d'atmosphère au-dessus des fûts de façon à s'assurer (relation entre tension de vapeur de polluants avec les valeurs moyennes d'exposition) à ne pas dépasser 30 % de la VME.

3.3.2. Inflammabilité. Explosibilité

L'exclusion des produits inflammables et explosifs garantit l'essentiel de la sécurité. Il faudra demander communication des rapports des tests effectués.

En ce qui concerne les produits d'extinction en cas d'incendie, il nous apparaît opportun de privilégier au niveau du stockage profond l'usage du dioxyde de carbone de préférence à l'eau, du fait qu'une quantité notable de déchets stockés sont solubles dans l'eau. Cela permettra d'éviter de devoir prévoir une citerne de rétention pour les eaux d'extinction.

Le volume de la cuvette de rétention des eaux d'extinction en surface doit être beaucoup plus important que celui envisagé.

Les autres dispositions apparaissent adaptées.

3.3.3. Réaction des produits entre eux

Ce risque est minimisé par l'exclusion des produits instables dans le temps (cf § 3.1.1.) et des produits organiques en général (cf § 3.1.2.). Ceci étant, la juxtaposition de fûts contenant chacun pour son compte un seul type de produits d'une même classe est assumable.

3.3.4. Réaction entre les produits et l'environnement

En l'absence d'instabilité dans le temps susceptible de dégager des produits de décomposition gazeuse et d'un épandage de contenu d'un fût détérioré sur le sol du stockage, le risque apparaît réduit au minimum au niveau du stockage profond où les dispositions prévues apparaissent satisfaisantes si l'on décide de ne pas retenir l'eau comme agent d'extinction.

En surface, il conviendra de prévoir une citerne de rétention des eaux d'extinction beaucoup plus importante (cf. § 3.3.2.).

Les autres mesures envisagées apparaissent adaptées.

COMPTE TENU DE CES REMARQUES, LE PROJET APPARAÎT ASSUMABLE AU PLAN DE LA SECURITE CHIMIQUE.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Lettre des MDPA n° 162-90/SE du 3 août 1990
- (2) Fiches d'identification d'un déchet destiné au stockage de Herfa-Neurode (KALI und SALZ AG et PEC-TREDI) (ANNEXE 1)
- (3) J. L. FANLO, Les odeurs. Nature, mesure, élimination. Etude bibliographique, Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines d'Alès (Centre d'Analyses Chimiques de Génie de l'Environnement Industriel et d'Energétique), 1987
- (4) -Directive communautaire "post Seveso" concernant les risques d'accidents majeurs de certaines activités industrielles (directives 82/501/CEE du 24 juin 1982, 87/216/CEE du 19 mars 1987 et 88/610/CEE du 24 novembre 1988 ; Code Permanent Environnement et Nuisances, Bulletin 127, 15 décembre 1989 (Edition Législatives et Administratives)) (ANNEXE 2)
-Guide d'Application de la Directive Seveso. Installations classées, Secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement et de la Prévention des Risques Technologiques et Naturels Majeurs, mise à jour juin 1989 (ANNEXE 3)
- (5) La Sécurité dans l'Industrie Chimique. Comment maîtriser la Réaction Chimique, Cours dans le cadre de l'action de formation permanente (1990), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse - Service d'Enseignement et de Recherche en Formation d'Adultes (SERFA); J.P. PINEAU, Incendie. Explosion
- (6) G. KILLE, La Sécurité de la Réaction Chimique, Cours à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse et DESS Sécurité dans l'Industrie Chimique (Université de Haute-Alsace), 1990-91 (ANNEXE 4)
- (7) Directive communautaire du 25 avril 1984, portant sixième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses (ANNEXE 5)
- (8) The Waste Management Manual for Laboratory Personnel, Task Force on Resource Conservation and Recovery Act, American Chemical Society, 1990
- (9) 2e Symposium annuel sur les mécanismes et applications de la solidification/stabilisation, Gulf Cast Hazardous Subotance Research Center, Lamar University, Beaumont (Texas - USA), 15-16 février 1990
- E.F. BARTH, An overview of the history, present status, and future direction of solidification/stabilization technologies for hazardous waste treatment, Journal of Hazardous Materials, 1990, 24, 107
- J.R. CONNER, A. LI et S. COTTON, Stabilization of hazardous waste landfill leachate treatment residue, Journal of Hazardous Materials, 1990, 24, 111
- (10) KALI und SALZ AG, Herfa-Neurode (RFA), Stockage souterrain Herfa-Neurode (UTD), (texte traduit), p.8

- (11) Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC) :
Recommandations du CEFIC pour :
 - la protection de l'environnement
 - la minimalisation des déchets
 - la gestion des déchets industriels
- (12) Déchets industriels. Manutention, stockage, transport et traitement, recommandations adoptées par le Comité Technique National des Industries Chimiques le 2.9.1986; Caisse Nationale d'Assurance Maladie, Travail et Sécurité, juin 1987
- (13) B.A. LOMENEDE, Les valeurs limites en France, INRS, N D 1707-133-88; Cahiers de Notes Documentaires n°133, 4e trimestre 1988, p.681
- (14) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses en France, INRS, ND 1708-133-88; Cahiers de Notes Documentaires n°133, 4e trimestre 1988, p.691
- (15) Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses de l'ACGIH, de la RFA et de l'URSS, INRS, ND 1770-138-90; Cahiers de Notes Documentaires n°138, 1er trimestre 1990, p.135
- (16) B. HERVE-BAZIN, Guide d'évaluation de l'exposition au risque toxique sur les lieux de travail par échantillonnage de l'atmosphère, INRS, ND 1730-135-89; Cahier de Notes Documentaires n°135, 2e trimestre 1989, p.280
- (17) Mercure, Fiche toxicologique n°55, INRS, 1980
- (18) Commission des Experts pour la Sécurité des Industries Chimiques Suisses (CESICS), Cahier n°1 : Tests de sécurité pour produits chimiques, 1985; 3e édition en allemand, 1989 (ANNEXE 6)
- (19) KALI und SALZ AG, Herfa-Neurode (RFA), Stockage souterrain Herfa-Neurode (UTD), (texte traduit), p.21
- (20) M.H. ANISFELD, International Drug Good Manufacturing Practice, Interpharm Press, 1990
- (21) La Sécurité dans l'Industrie Chimique. Comment maîtriser la Réaction Chimique, Cours dans la cadre de l'action de formation permanente (1990), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse - Service d'Enseignement et de Recherche en Formation d'Adultes (SERFA); G. KILLE, J. RIETHMANN, J.L. GUSTIN, A. AELLIG, H.FIERZ, P. FINCK, F. STOESSEL, J.M. PEDELABORDE, M. BERGER : Sécurité thermique des procédés
- (22) Commission des Experts pour la Sécurité des Industries Chimiques Suisses (CESICS), Cahier n°8 : Sécurité thermique des procédés chimiques, 1988 (ANNEXE 7)
- (23) Compte-rendu de la réunion des groupes "Industrie-Energie-Ecologie et Déchets" du 3 juillet 1990 concernant le stockage de déchets industriels en mine de sel, Mairie de Mulhouse (Service des Espaces Verts et de l'Environnement), p. 4
- (24) Réf. (23), p. 7.