



Evaluation des émissions potentielles (terme source) du site de stockage de StocaMine

Pierre HENNEBERT

Pierre TOULHOUAT

StocaMine

Mulhouse, le 20 janvier 2011

INERIS
maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Sommaire

- 1 – Quantité de contaminants stockés**
- 2 – Solubilité dans l'eau des contaminants stockés**
- 3 – Contaminants émissibles en phase gazeuse**
- 4 – Conclusion sur les quantités de contaminants et leur concentrations
potentielles dans l'eau et dans l'air**

1- Quantité des contaminants stockés

1. Quantité de contaminants stockés

Informations disponibles :

- **Fichier BMG des quantités de déchets et de contaminants stockés**
- **Fichiers INERIS des quantités stockées par CAP (± 700 données)**
- **Fichier Stocamine (récupéré du LIMS Nautilus) des analyses de laboratoire des déchets effectuées pour les devis et lors des réceptions. Validation par examen des dossiers d'archive avec l'aide de Stocamine ($\pm 107\ 000$ données).**

1. Quantité de contaminants stockés

Difficulté : Les analyses sont très variables au sein d'un même CAP

Code CAP	Sample.Name	Aliquot.Name	Result.Name	Résultats 4	Unité 3
1021	001021 lot 1990-08/01/01-(2)	test 08-01-2001-2	Cr	863	mg/kg
1021	001021 lot 2659-09/08/01-(4)	test 09-08-2001-4	Cr	845	mg/kg
1021	001021 lot 2473-12/06/01-(2)	test 12-06-2001-2	Cr	3.69	mg/kg
1021	001021 lot 2296-18/04/01-(8)	test 18-04-2001-8	Cr	192	mg/kg
1021	001021 lot 2277-12/04/01-(4)	test 12-04-2001-4	Cr	172	mg/kg
1021	001021 lot 2349-03/05/01-(1)	test 03-05-2001-1	Cr	132	mg/kg
1021	001021 lot 2121-09/02/01-(4)	test 09-02-2001-4	Cr	125	mg/kg
1021	001021 lot 2187-26/02/01-(6)	test 26-02-2001-6	Cr	11.4	mg/kg
1021	001021 lot 2149-16/02/01-(3)	test 16-02-2001-3	Cr	1030	mg/kg
1021	001021 lot 2697-22/08/01-(1)	test 22-08-2001-1	Cr	1000	mg/kg

1. Quantité de contaminants stockés

Difficulté avec les travaux BMG :

- Utilisation de résultats identiques pour des déchets analysés séparément
- Choix des valeurs utilisées dans le tableau BMG lorsque plusieurs valeurs d'analyse sont disponibles
- Un rapport détaillé est disponible
- Solution : Toutes les données ont été recalculées à partir de données originales validées.

Difficulté avec les données : Les analyses sont effectuées par lot/arrivage alors que les masses sont connues par CAP

- Solution : obtenir les masses par lot/arrivage
 - par extraction informatique
 - par saisie d'impression fichier ou papier d'un logiciel en fonction chez Stocamine

Masse totale de déchets avec numéro CAP et analyses (hors déchets amiantés) :

40 074 740 kg = 40 000 tonnes

1. Quantité de contaminants stockés :

Quantité de contaminants stockés

Contaminants	Quantité de contaminants stockés (tonnes)	
	BMG – concentrations diverses * masse CAP	INERIS -concentration moyenne des lots * masse CAP
As	2 566	1 231
Ba		257
Cd	138	32
Cr	131	51
Cu	115	89
Hg	47	78
Mo		15
Ni	71	39
Pb	237	231
Sb	107	83
Se		3
Zn	351	296
Cyanures	159	5
Total	3 924	2 410

1. Quantité de contaminants stockés

Conclusion :

- Les quantités prises en compte pour la suite sont le produit des concentrations moyennes des lots d'un CAP * masse de déchet d'un CAP

- Les masses par lot devraient être saisies pour fixer ce point.

2- Solubilité des contaminants stockés

2. Solubilité des contaminants stockés

. Scénario en l'absence de barrières : 6 200 000 m³ (volume des vides miniers)

Rapport L/S = 155 litre/kg de déchet connu

. Scénario en présence de barrières : 7 000 m³ (volume des vides de Stocamine)

Rapport L/S = 0.175 litre/kg de déchet connu

(les test normalisés de caractérisation de déchets utilisent un rapport de 10 litre/kg)

- Approche 1 : la totalité des contaminants stockés sont dissous (non prise en compte des fûts et des big bags) : la concentration est obtenue par le rapport quantité/volume
- Approche 2 : la solubilité est contrôlée par des minéraux solides
 - 2.1 minéraux (phases) les plus solubles
 - 2.2 minéraux (phases) les moins solubles

La concentration est calculée par équilibre solide/liquide à pH imposé.

(Les données de laboratoire de solubilité des déchets n'existent que pour des lots non stockés)

2. Solubilité des contaminants stockés : dissolution totale

Contaminants	Solubilité calculée des contaminants stockés (g/l)	
	Scénario en l'absence de barrières (6 200 000 m ³)	Scénario en présence de barrières (7 000 m ³)
As	0.199	175.90
Ba	0.041	36.69
Cd	0.005	4.57
Cr	0.008	7.26
Cu	0.014	12.67
Hg	0.013	11.18
Mo	0.002	2.13
Ni	0.006	5.50
Pb	0.037	32.94
Sb	0.013	11.91
Se	0.000	0.40
Zn	0.048	42.35
Cyanures	0.001	0.74

2. Solubilité des contaminants stockés : géochimie / calcul préliminaire du pH

- Calcul des quantités de H^+ et de OH^- présentes à partir des pH mesurés des déchets
- Hypothèse de dissociation totale
- Concentration = quantité/volume

Contaminants	pH calculé	
	Scénario en l'absence de barrières (6 200 000 m ³)	Scénario en présence de barrières (7 000 m ³)
pH	8.8	11.8

2. Solubilité des contaminants stockés : géochimie / minéraux les plus solubles

Deuxième approche : Calcul géochimique d'équilibre liquide/solide des minéraux des déchets.

- eau initiale représentative de la nappe d'Alsace
- 35 °C
- Saturée en sel et en gypse (ajouté comme desséchant à certains déchets)
- à pH calculé à partir des données de laboratoire
- 1^{ère} hypothèse : minéraux les plus solubles
 - les minéraux les plus solubles des contaminants présents
 - le logiciel PHREEQC (USGS) et la base de données minteq.v4.
 - (Une base de données spécifique aux conditions salines (Pitzer) ne comporte malheureusement pas tous les contaminants d'intérêt et n'a donc pas été utilisée)

2. Solubilité des contaminants stockés : géochimie / minéraux les plus solubles ; résultats

La dissolution est totale même pour 7 000 m³ (sauf légère réduction du Ni)

Contaminants	Solubilité calculée des contaminants stockés (g/l)	
	Scénario en l'absence de barrières (6 200 000 m ³)	Scénario en présence de barrières (7 000 m ³)
As	0.199	175.91
Ba	0.041	36.68
Cd	0.005	4.57
Cr	0.008	3.05
Cu	0.014	1.805
Hg	0.013	11.18
Mo		
Ni	0.006	5.50
Pb	0.037	32.94
Sb	0.013	11.91
Se		
Zn		
Cyanures	0.001	0.74

2. Solubilité des contaminants stockés : géochimie / minéraux peu solubles

Hypothèses :

L'ensemble de l'inventaire toxique est libéré par dissolution des déchets

Les équilibres thermodynamiques sont atteints, donc les concentrations sont régulées par la précipitation du minéral le plus insoluble

Les concentrations initiales sont issues des inventaires recalculés par l'INERIS

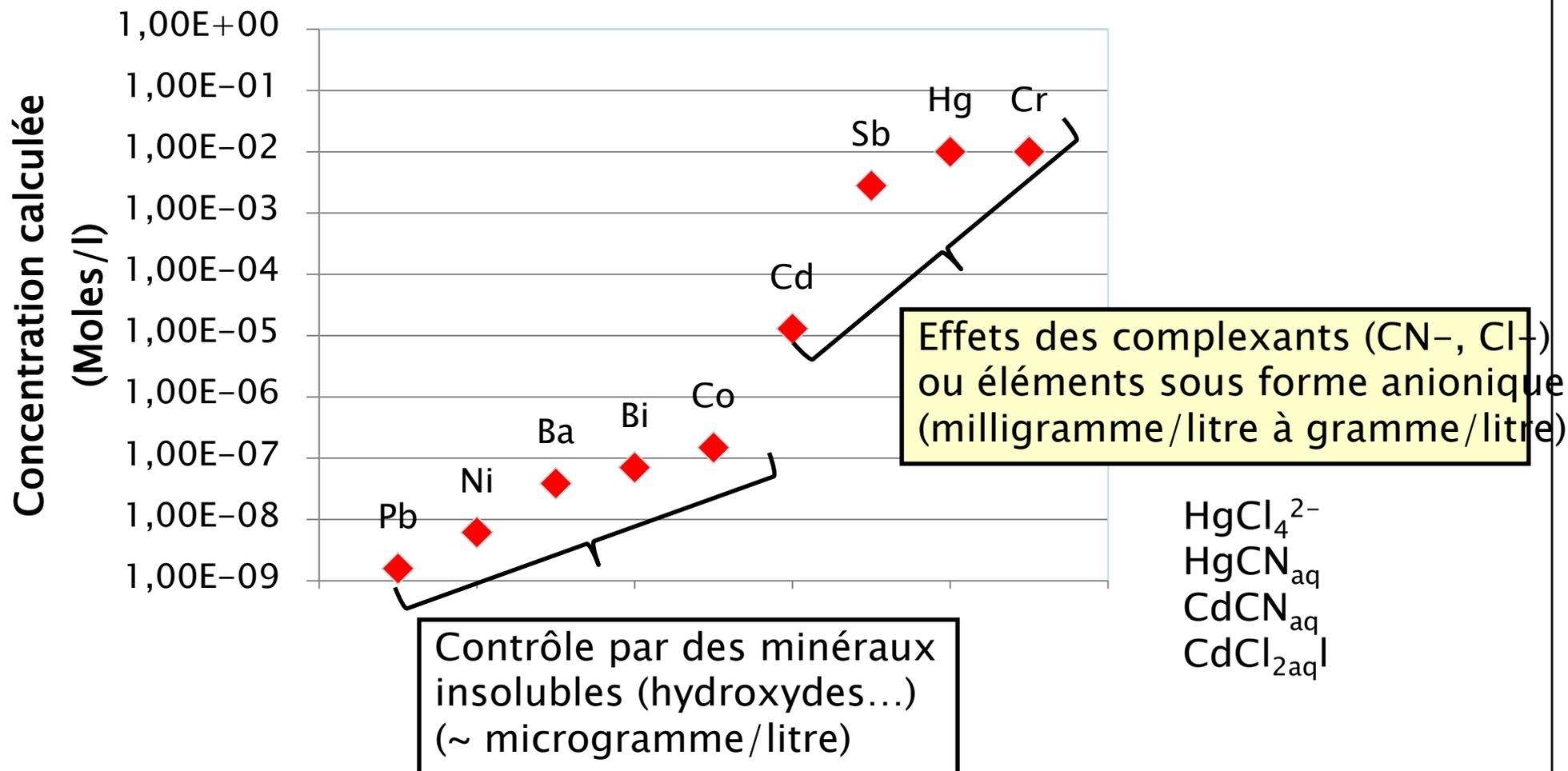
La saumure est équilibrée avec les minéraux principaux des milieux salins, et se trouve à pH 8 ou 11 (déchets alcalins, gypse, etc...)

Code de calcul utilisé : Visual MINTEQ V3.0, et sa base de données

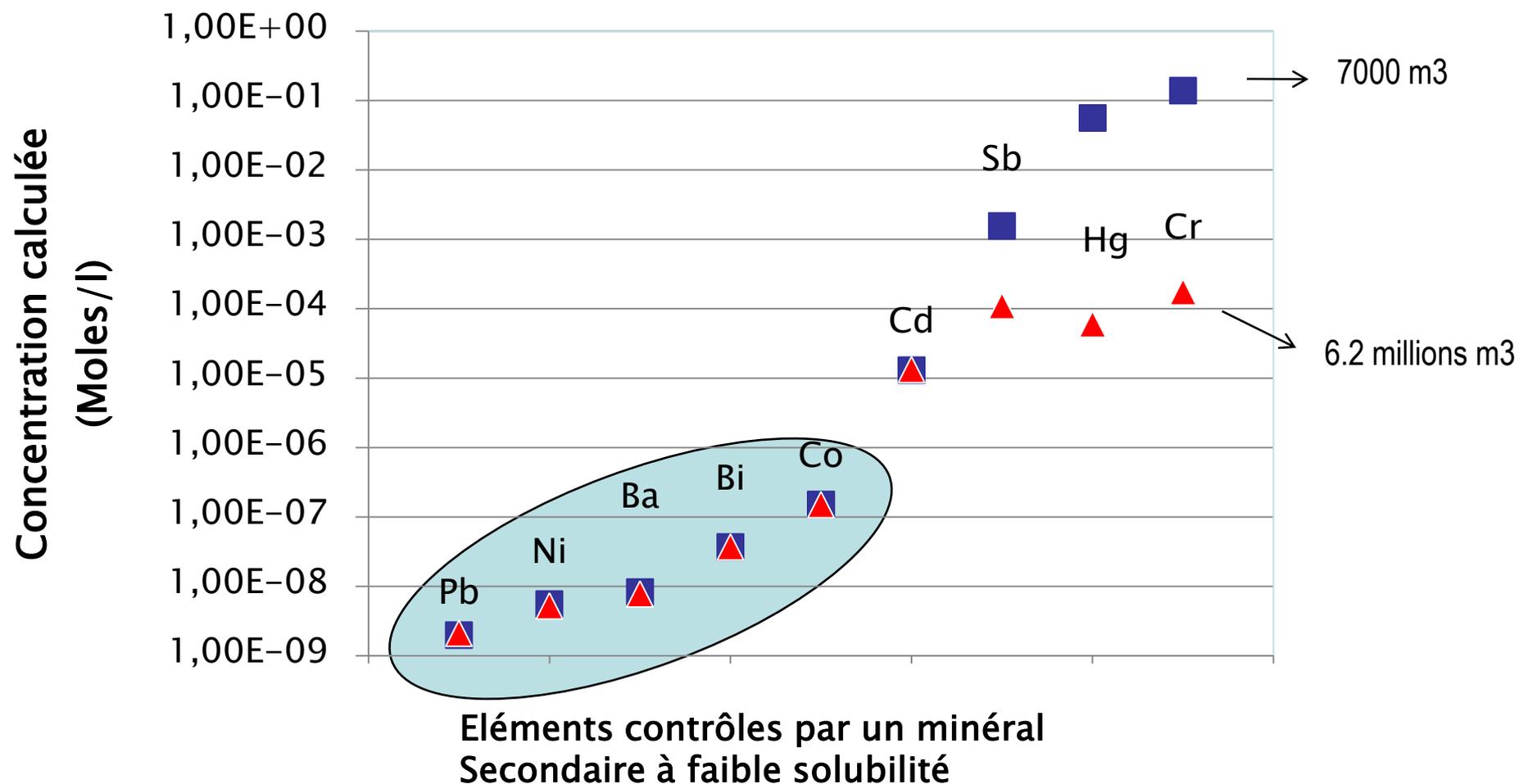
Limites du calcul : la force ionique élevée du milieu ne permet pas de faire des corrections de coefficients d'activité très précises. Les concentrations calculées sont approximatives et indicatives.

Certains composés potentiels pourraient augmenter la solubilité de certains métaux, comme les hydroxy-acides qui pourraient provenir de la dégradation de la cellulose contenue dans le stockage (palette en bois...).

Résultats du calcul : certains métaux toxiques ne seront pas limités, notamment Hg



Effets de la dilution sur le terme source



Conséquences :

La prise en compte (réaliste) de la limitation de la solubilité de certains ions métalliques permet d'anticiper une limitation de l'impact pour certains métaux toxiques (Pb, Bi, Ba, Ni...)

Certains métaux sont fortement complexés par les chlorures, et les cyanures. C'est le cas de Hg, Cd. Leur impact sera fort.

Le cyanure est entièrement maintenu en solution sous forme de complexes avec Hg et Cd

As pourrait être insolubilisé sous forme d'un arséniate de calcium, très insoluble en milieu alcalin à 26 ppm environ pour le cas 7 000 m³, et 10 ppm pour le cas 6.2 millions de m³

3. Contaminants émissibles dans l'air

Recherche d'activité biologique :

Mesures INERIS d'air en galerie (24/02/2010 au point M1 en voie de retour d'air de stockage 1 entre l'allée 1 et 2 du bloc 14 et au point M2 en voie de retour d'air de stockage 2 au niveau de l'allée 3 du bloc 21). Ventilation réduite à un ventilateur (vitesse de l'air 1.6 m/s)

- Absence d'acides gras volatils : pas de fermentation
- Présence d'aldéhydes en traces
- Présence de phénols en traces
- Absence de composés soufrés dont H₂S (pas de réduction)
- Présence d'oxydes d'azote et d'ammoniac en traces
- Présence de mercure volatil en traces
- Présence d'acide cyanhydrique en trace
- (la mesure de CH₄ n'a pu être faite)

Les substances trouvées en traces peuvent dans tous les cas provenir du dégazage de déchets ou d'une très légère activité chimique et non d'activité biologique.

3. Contaminants émissibles dans l'air

Contaminants émissibles en phase gazeuse : AsH₃, Hg⁰, HCN, phénols

Arsine AsH₃

Ce contaminant nécessite pour sa formation des conditions réductrices qui ne sont pas réunies et ne le seront probablement pas dans le futur du fait du caractère aéré des eaux entrantes, du faible stock de « perte au feu » (377 tonnes, moins de 1 % de la masse des déchets, 60 % de cette masse étant observée dans les déchets arséniés et étant donc probablement constituée par la sublimation d'As₂O₃ lors de la mesure en laboratoire - BMG 2004), et du pH élevé.

La concentration maximale trouvée en acceptation de déchet en espace de tête de fût (47 valeurs) est de 0.06 mg/m³ (1 valeur) avec la majorité des résultats < LQ = 0.03 mg/m³ (46 valeurs) (BMG 2004)

La teneur mesurée en As particulaire (poussières inhalables) dans l'air le 24/02/2010 aux deux points de mesure est < 0.07 mg/m³ (aération réduite).

3. Contaminants émissibles dans l'air

Mercure Hg°

Ce contaminant nécessite pour sa formation des conditions réductrices qui ne sont pas réunies et ne le seront probablement pas dans le futur (voir AsH3).

La concentration maximale trouvée en acceptation de déchet en espace de tête de fût (23 valeurs) est de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, avec la majorité des résultats < LQ = 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (19 valeurs) (BMG 2004)

La teneur mesurée en Hg particulaire (poussières inhalables) dans l'air le 24/02/2010 aux deux points de mesure est de 7 et 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (aération réduite).

La teneur mesurée en Hg volatil, éventuellement émissible, dans l'air le 24/02/2010 aux deux points de mesure est de 0.3 et 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (aération réduite).

3. Contaminants émissibles dans l'air

Acide cyanhydrique HCNg avant envoi :

La concentration maximale trouvée en acceptation de déchet en espace de tête de fût (15 valeurs) est de 6 mg/m³ (1 valeur) avec la majorité des résultats < LQ = 2 mg/m³ (12 valeurs) (BMG 2004).

La teneur mesurée en HCNg dans l'air le 24/02/2010 aux deux points de mesure est de 0.4 et 0.2 mg/m³ (aération réduite).

3. Contaminants émissibles dans l'air

Acide cyanhydrique gazeux HCN_g après envoi :

La teneur en HCN_g gazeux est fonction uniquement de la teneur en HCN_{aq} en solution.

Comme le pH est alcalin et que CN⁻ est complexé par les métaux, traces d'HCN gazeux (calcul avec quantité totale CN : 159 tonnes - BMG et 5 tonnes - INERIS)

	Sans complexation par les métaux				Avec complexation par les métaux (PHREEQC - MINTEQ)			
	Scénario en l'absence de barrières (6 200 000 m ³)		Scénario en présence de barrières (7 000 m ³)		Scénario en l'absence de barrières (6 200 000 m ³)		Scénario en présence de barrières (7 000 m ³)	
Volume m ³	6 200 000		7 000		6 200 000		7 000	
CN total tonnes	159	5.175	159	5.175	5.175		5.175	
CN total g/l	0.03	0.00	22.71	0.74				
pH	8.83	8.83	11.78	11.78	8.83		11.78	
HCNaq g/l eau	6.4E-02	2.1E-03	6.4E-02	2.1E-03	3.01E-07		2.14E-09	
HCNg mg/m ³ air	488	16	488	16	2.29E-03		1.63E-05	

3. Contaminants émissibles dans l'air

Phénols

Avant envoi

La teneur mesurée en phénol dans l'air le 24/02/2010 aux deux points de mesure est de 0.5 et 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (aération réduite).

Après envoi

La concentration n'a pas été mesurée dans les déchets. Les quantités de phénol stockées ne sont pas connues. Comme le pKa du phénol est de 10, le pH alcalin du stockage réduira, comme pour HCN, la forme volatile non ionisée, et donc les émissions gazeuses potentielles.

4. Conclusion sur les quantités de contaminants et leur concentrations potentielles dans l'eau et dans l'air

Quantité des contaminants stockés :

- Les résultats de BMG sont confirmés mais affinés ;
- Les quantités de contaminants sont utilisables et devraient être affinées par les masses par arrivage/lot.

Concentrations potentielles des contaminants stockés dans l'eau:

- L'approche « dissolution totale » et l'approche « calcul géochimique minéraux plus solubles » concordent (calculs BMG et INERIS) : les concentrations de contaminants en équilibre avec les déchets avec 7 000 m³ sont comprises suivant les éléments entre 1 et 175 g/l (arsenic) ;
- L'approche « calcul géochimique minéraux moins solubles » donnent des concentrations (cas 7 000 m³) entre < 1 mg/l et 20 g/l (mercure) ;
- Les calculs pourraient être affinés en utilisant avec les quantités précises de contaminants, mais les conclusions ne changeront pas : les concentrations dans le stockage de Stocamine sont élevées.

4. Conclusion sur les quantités de contaminants et leur concentrations potentielles dans l'eau et dans l'air

Concentration potentielle dans l'air :

- **Les analyses récentes de l'atmosphère du stockage n'ont pas montré de traces d'activité biologique ;**
- **Un léger dégazage des déchets ou une activité chimique faible est en cours ;**
- **Nous proposons comme évaluation des émissions potentielles de contaminants gazeux**
 - **Avant enoyage : d'utiliser les mesures effectuées le 24/02/2010, modulées par le régime d'aération**
 - **Après enoyage : réduction pour l'acide cyanhydrique gazeux pour lequel des valeurs inférieures sont calculées en phase gazeuse du fait du pH alcalin du stockage et de la complexation par les métaux.**