

RAPPORT D'ÉTUDE

07/02/2012

N° - DRC-12-127684-01606A-

**STOCAMINE**

**Modélisation complémentaire du terme source  
en fonction des scénarios de déstockage  
étudiés**

**INERIS**

maîtriser le risque |  
pour un développement durable |

# STOCAMINE

## Modélisation complémentaire du terme source en fonction des scénarios de déstockage étudiés

Verneuil en Halatte (Oise)

Client: Stocamine

Liste des personnes ayant participé à l'étude : Pierre Hennebert, Pierre Toulhoat

## PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Pierre HENNEBERT	Jean-Claude PINTE	Pierre TOULHOAT
Qualité	Ingénieur Unité Comportement des contaminants dans les sols et matériaux	Ingénieur Direction des Risques du Sol et du sous sol	Directeur Scientifique
Visa			

## TABLE DES MATIÈRES

Liste des tableaux.....	3
Liste des figures.....	3
<b>1. INTRODUCTION ET OBJECTIF .....</b>	<b>7</b>
<b>2. RESULTATS .....</b>	<b>9</b>
2.1 Calcul des quantités de contaminants et des volumes des pores pour différentes options de retrait.....	9
2.2 Calculs des contaminants en solution à l'équilibre .....	13
2.2.1 Fixation du pH .....	13
2.2.2 Concentrations à l'équilibre .....	14
<b>3. CONCLUSION.....</b>	<b>17</b>

### Liste des tableaux

Tableau 1: Tare par catégorie de déchets.....	10
Tableau 2: Masses brutes et nettes (tonnes) des déchets et volumes de porosité pour les différentes options de retrait .....	11
Tableau 3 : Quantité d'éléments dans le stockage en fonction des options de retrait (kg).....	12
Tableau 4 : Ratio relatifs (quantités totales en moles/volume) des certains contaminants pour chaque option de retrait .....	12
Tableau 5 : Concentrations (g/l) à l'équilibre pour différentes options de retrait....	14

### Liste des figures

Figure 1 : Concentrations (g/l) à l'équilibre pour différentes options de retrait.....	14
--	----

## RESUME

Ce rapport présente l'évolution des résultats des masses de déchets, des quantités de contaminants et des concentrations à l'équilibre dans la saumure contenu au sein des barrières pour différentes options de retrait partiel des déchets arséniés et mercuriels du stockage de StocaMine en comparaison du stockage illimité de l'ensemble des déchets. Le retrait de 45 % de la masse de mercure (déstockage des déchets B3 (arséniés) et B5 (mercuriels) des blocs 21 et 22) divise par plus de deux la concentration en mercure à l'équilibre dans la saumure avec le massif de déchets, alors que le retrait de 95 % de la masse de mercure (déstockage complémentaire des déchets B3 (arséniés) et B5 (mercuriels) des blocs 12 et 23) réduit la concentration en mercure d'un facteur 10. Toutefois, le cyanure, alors rendu disponible, provoque une augmentation des concentrations en solution de Cd, Co et Ni à respectivement 700 mg/l, 47 mg/l et 1 mg/l.

## SUMMARY

This report presents the results of the evolution of masses of waste, the quantities of contaminants and equilibrium concentrations in the brine within the engineered barriers for different options of partial withdrawal of arsenic and mercury waste storage StocaMine compared to the unlimited storage of all waste. The withdrawal of 45% of the mass of mercury (destocking B3 waste (arsenic) and B5 (mercury) of the blocks 21 and 22) divided by more than two mercury concentration in equilibrium with the brine in the waste mass, while the withdrawal of 95% of the mass of mercury (B3 destocking additional waste (arsenic) and B5 (mercury) of the blocks 12 and 23) reduces the concentration of mercury by a factor of 10. However, cyanide, then made available, causes an increase in concentration in solution of Cd, Co and Ni to respectively 700 mg/l, 47 mg/l and 1 mg/l.

## **1. INTRODUCTION ET OBJECTIF**

La société StocaMine a sollicité l'INERIS pour modéliser des scénarios complémentaires d'évaluation du terme source (saumure contenue au sein des barrières délimitant le stockage) en fonction du retrait de certains lots de déchets à StocaMine :

- les déchets B3 et B5 des blocs 21 et 22 correspondant au déstockage de 45 % de la masse de mercure (d'après l'évaluation de StocaMine) ;
- en complément du choix précédents, les déchets B3 et B5 des blocs 12 et 23, l'ensemble correspondant à 95 % de la masse de mercure (également d'après l'évaluation de StocaMine) ;
- tous les déchets, à l'exception ceux du bloc 15 dont l'accès est jugé dangereux pour les travailleurs.

Ce rapport établit les quantités, les volumes et les concentrations à l'équilibre pour ces différentes options et compare ces résultats à ceux du stockage illimité.

Ce rapport est donc complémentaire du rapport N° INERIS-DRC-10-108130-12610B du 03/11/2011 intitulé « STOCAMINE Evaluation du terme source dans le scénario du stockage illimité : calculs des quantités de contaminants stockés, et des concentrations potentielles en solution et en phase gazeuse en cas d'envoyage », sur lequel il s'appuie.

## 2. RESULTATS

### 2.1 CALCUL DES QUANTITES DE CONTAMINANTS ET DES VOLUMES DES PORES POUR DIFFERENTES OPTIONS DE RETRAIT

Les différentes étapes de calcul sont les suivantes :

- réception des données et contrôle,
- calcul du nombre de colis par lot (par bloc et par catégorie),
- calcul des masses nettes totales de déchet par lot, bloc et catégorie compte tenu des nouvelles règles de tare par colis,
- affectation à chaque lot des options de retrait :
  - cas initial, « **pas de retrait** » (version initial du rapport terme source (INERIS-DRC-10-108130-12610B du 03/11/2011) ;
  - option a, retrait d'une liste spécifique de colis de déchets B3 (arséniés) et B5 (mercuriels) des blocs 21 et 22, dite ici « **retrait 45 % B3 B5, estimé par StocaMine** » ;
  - option b, option a plus retrait des autres colis de déchets B3 et B5 des blocs 12, 21, 22 et 23 (appelé dans la base « retrait + 50 % B3 B5 »), soit au total l'option « **retrait 95 % B3 B5, estimé par StocaMine** » ;
  - option extrême, retrait de tous les déchets sauf les déchets du bloc 15, dite ici « **retrait sauf Bloc 15** » ;
- calcul des masses brutes et nettes de chaque option de retrait ;
- calcul du volume de pores pour chaque option de retrait (par application d'un taux de porosité aux masses brutes restantes) ;
- calcul des quantités d'éléments pour chaque lot à partir des teneurs moyennes des lots et des nouvelles masses nettes ;
- calcul des quantités d'éléments totaux restants pour chaque option de retrait ;
- calcul des quantités d'éléments totaux restants par unité de volume ;
- calcul des espèces en solution.

La société StocaMine a fourni :

- de nouvelles règles de tare des colis :
  - soit 90 kg = palette (30 kg) + 4 fûts (4\*15 kg),
  - soit 150 kg = 90 kg + 4 bouchons de plâtre (4\*15 kg) (Tableau 1) ;
- deux fichiers avec la liste spécifique des colis concernés par le retrait à « 45% de la masse de mercure » : il s'agit des déchets **accessibles** (partiels) B3 arséniés et B5 mercuriels des blocs 21 et 22 (fichiers *Bloc21 b3+b5 global.xls* et *Bloc 22 b3b5 global.xls*) ;
- un fichier reprenant l'ensemble des masses par colis, lot, catégorie de déchet et localisation (fichier *Copie de Recherche par bloc nature.xlsx*).

Le retrait de « 95 % de la masse de mercure » correspond au retrait de tous les déchets B3 arséniés et B5 mercuriels dans les blocs 12, 21, 22 et 23.

Les tableaux suivants présentent pour chaque option :

- les tares (Tableau 1),
- les masses et le volume correspondant à la porosité des déchets (Tableau 2),
- les quantités d'éléments (Tableau 3),
- les quantités d'éléments par unité de volume de porosité des déchets (Tableau 4).

*Tableau 1: Tare par catégorie de déchets*

Catégorie	Contenant	Tare (kg) par colis
A1 -Sels de trempe	Fûts	90
A2- Sels de trempe non cyanures	Fûts	90
B3 -Déchets arséniés		0
C4 -Déchets chromiques	Fûts	90
B5 -Déchets mercuriels	Fûts	150
B6 -Terres polluées		0
D7-résidus de l'industrie	Fûts	150
C8-Déchets de galvanisation	Fûts	90
E9 -Résidus d'incinération		0
B10-Produits phytosanitaires	Fûts	0
D12-Déchets de laboratoire	Conteneurs	150
E13-Déchets amiantés		0

Tableau 2: Masses brutes et nettes (tonnes) des déchets et volumes de porosité pour les différentes options de retrait

Catégorie	Masse brute	Masse nette	Nombre de colis	Nombre de Lot	Retrait 45 % B3 B5 Masse brute	Retrait 95 % B3 B5 Masse brute	Retrait sauf Bloc 15 Masse brute
A1	2156	1961	2164	151	2156	2156	79
A2	1218	1110	1191	100	1218	1218	10
B3	6975	6975	7107	379	3912	601	12
C4	429	397	358	38	429	429	
B5	2272	2010	1753	116	411	100	
B6	5298	5298	4646	302	5298	5298	129
D7	138	89	324	28	138	138	11
C8	640	587	586	53	640	640	44
E9	20714	20714	38967	1432	20714	20714	914
B10	128	128	105	9	128	128	
D12	76	62	91	9	76	76	
E13	3774	3774	9823	871	3774	3774	438
<b>Total général</b>	<b>43817</b>	<b>43105</b>	<b>67115</b>	<b>3488</b>	<b>38893</b>	<b>35271</b>	<b>1639</b>
« Porosité apparente" des déchets (m <sup>3</sup> /tonne)	0.160				0.160	0.160	0.160
Volume porosité (m <sup>3</sup> )	7000				6213	5635	262

Tableau 3 : Quantité d'éléments dans le stockage en fonction des options de retrait (kg)

Option	Ag	Al	As	Au	Ba	Bi	Br	Ca	Cd	Cl	Co	Cr	Cr hexavalent	Cs	Cu	Cyanure	Eu	Fe	Ga	Ge	Hg	I	In	K
Pas de retrait	2013	672688	1190345	212	188685	78122	56872	3851467	29531	4037604	7241	47511	1201	1057	84658	4671	6	774022	395	193	50852	4949	204	605858
Retrait 45 % B3 B5	1358	633615	334578	212	182807	16177	56491	3777867	20476	4005089	5859	46265	1201	983	52406	4671	6	518839	286	112	20903	4111	36	578796
Retrait 95 % B3 B5	1192	580952	65322	212	178531	2084	56329	3616112	18287	3984447	4588	44755	1201	945	46753	4671	6	373573	263	59	3059	3944	6	562521
Retrait sauf B15	74	8084	3762		1255	62	5616	113645	15635	96118	223	1296			1040	7		11482	16	0	84	163	0	20012

Option	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	S	Sb	Sc	Se	Si	Sn	Sr	Ta	Tb	Ti	Tl	U	V	W	Y	Zn	Zr	
Pas de retrait	1851352	20838	13719	2939658	209	31351	117953	213589	1575210	78428	10544	821	1547590	33548	18652	21801	4622	572	138946	3931	31	6628	22199	0	295685	20048
Retrait 45 % B3 B5	820142	19363	13568	2701726	170	29718	117550	127055	1473482	25633	9870	686	1363199	22510	17509	8129	1000	106	133831	1436	26	5811	20645	0	255566	19406
Retrait 95 % B3 B5	210629	18280	10294	2561785	157	29281	114467	98910	1319279	11788	9338	443	1144668	19957	15135	3542	124	6	129921	551	24	5428	20245	0	241051	18693
Retrait sauf B15	2707	459	181	81178	1	9932	3076	2356	18348	134	347	8	11894	878	315	124	1	0	2679	63	118	1215		7975	63	

Tableau 4 : Ratio relatifs (quantités totales en moles/volume) des certains contaminants pour chaque option de retrait

Ratio Quantité M/volume	Ni	Co	Cd	As	Ag	Sb	Cyanure	Cr	Cr hexavalent	Hg	
Pas de retrait	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
Retrait de « 45 % de B3 B5 »	1.07	0.91	0.78	0.32	0.76	0.37	1.13	1.10		1.13	0.46
Retrait de « 95 % de B3 B5 »	1.16	0.79	0.77	0.07	0.74	0.19	1.24	1.17		1.24	0.07
Retrait sauf Bloc 15	8.47	0.83	14.16	0.08	0.98	0.05	0.04	0.73	Non mesuré	0.04	

Il y a donc, dans les cas de retrait partiel des déchets contenant le mercure, baisse du ratio (quantité en moles par unité de volume) pour les éléments calculés comme potentiellement contaminants (Cd, As, Ag, Sb, Hg) sauf pour le Cr et le cyanure.

## **2.2 CALCULS DES CONTAMINANTS EN SOLUTION A L'EQUILIBRE**

Les options de calcul sont identiques à celles utilisées dans le rapport « Evaluation du terme source » cité.

### **2.2.1 FIXATION DU PH**

Le pH a été fixé de la façon suivante :

- calcul de la quantité d' $H^+$  et d' $OH^-$  de chaque lot (valeurs négatives pour  $pH < 7$ ) à partir des concentrations mesurées au laboratoire et renseignées dans le fichier des analyses, en tenant compte d'un rapport liquide/solide de 10 l/kg pour ces mesures, et des masses nettes ;
- calcul des quantités totales d' $H^+$  et d' $OH^-$  en fonction des options de retrait, et calcul de la quantité nette d' $OH^-$  (neutralisation des  $H^+$  par les  $OH^-$  très majoritaires) ;
- calcul de la quantité  $OH^-$  en cas de dissociation totale par unité de volume interstitiel des déchets.

Le calcul montre que les bases fortes présentes ne sont pas totalement dissociées. Un pH de 11,78 a donc été utilisé, comme pour les calculs précédents, et en accord avec des observations indépendantes sur les pH des résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères (REFIOM) dit « bicarbonaté » et les REFIOM dit « chaux ». La catégorie de déchets E9-Résidus de l'incinération, soit les REFIOM, constituent 92% de l'alcalinité nette du stockage.

## 2.2.2 CONCENTRATIONS A L'EQUILIBRE

Les calculs ont été effectués pour les 4 options de retrait. Les concentrations calculées sont présentées au Tableau 5 et à la Figure 1 (en gramme par litre et par concentration croissante)

Tableau 5 : Concentrations (g/l) à l'équilibre pour différentes options de retrait

Elément	pas de retrait g/l	retrait 45% B3 B5	retrait 95% B3 B5	retrait sauf Bloc 15
Cu	1.93E-07	1.94E-07	1.95E-07	1.97E-07
Ba	2.30E-07	2.39E-07	2.42E-07	2.72E-07
Ni	3.05E-07	7.78E-07	1.00E-03	3.08E-07
Pb	4.53E-07	4.56E-07	4.57E-07	4.39E-07
Bi	6.95E-06	6.96E-06	6.96E-06	7.31E-06
Co	8.29E-06	8.26E-06	4.74E-02	8.37E-06
Cd	1.54E-03	1.56E-03	7.12E-01	1.54E-03
As	1.54E-02	1.42E-02	1.39E-02	1.27E-02
Ag	3.88E-02	5.30E-02	5.20E-02	3.91E-02
Sb	1.89E-01	1.92E-01	1.92E-01	1.90E-01
CN	6.80E-01	7.67E-01	8.42E-01	2.70E-02
Cr	7.07E+00	7.07E+00	8.27E+00	5.16E+00
Hg	7.52E+00	3.46E+00	5.26E-01	3.01E-01

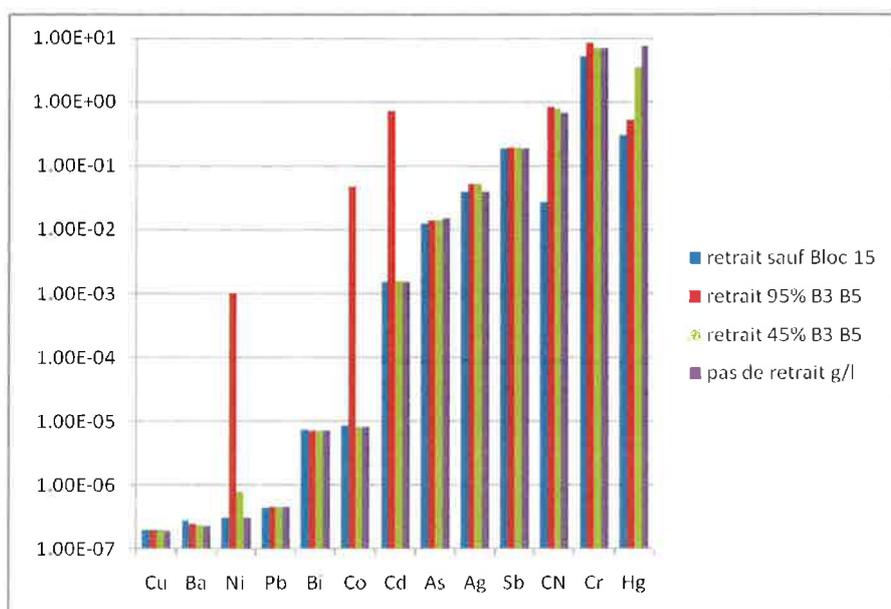


Figure 1 : Concentrations (g/l) à l'équilibre pour différentes options de retrait

## 2.3 PRINCIPALES REMARQUES

Entre l'option « pas de retrait », et l'option « **retrait de 45% des déchets B3 et B5** », il n'y a pas de différence majeure, hormis pour le mercure. Les concentrations des contaminants à l'équilibre avec les phases minérales ne varient pas ou très peu, tandis que les contaminants qui ne sont pas contrôlés par des phases solides varient au prorata des effets contradictoires de la diminution des inventaires, et de la diminution des volumes pour la dilution. Ainsi le mercure (Hg) passe de 7,52 à 3,46 g/l (de  $3,75 \cdot 10^{-2}$  M à  $1,72 \cdot 10^{-2}$  M).

Si l'on considère l'option de « **retrait à 95% des déchets B3 B5** », la concentration initiale en cyanure devient supérieure à la concentration initiale en mercure. Il en résulte donc que

- tout le mercure est complexé par le cyanure, sa concentration totale après équilibration passe à 0,526 g/l ( $2,62 \cdot 10^{-3}$  M), reflétant la baisse de la concentration initiale ;
- il reste du cyanure en excès, qui va alors complexer sélectivement Co, Cd et Ni. Les concentrations de ces métaux sont toujours fixées par des équilibres avec des minéraux secondaires, mais du fait de la complexation par les cyanures, les concentrations à l'équilibre sont plus élevées, et passent entre l'option sans retrait et l'option de retrait de 95 % des déchets de catégorie B3 et B5, pour Cd de 1,54 mg/l à 712 mg/l ( $1,37 \cdot 10^{-5}$  M à  $6,34 \cdot 10^{-3}$  M), pour Co de 0,008 mg/l à 47,4 mg/l (de  $1,41 \cdot 10^{-7}$  M à  $8,04 \cdot 10^{-2}$  M), et pour Ni de 0,0003 mg/l à 1 mg/l (de  $5,20 \cdot 10^{-9}$  M à  $1,70 \cdot 10^{-5}$  M).

Tout ceci met en exergue l'importance des cyanures d'une part, et l'importance du rapport entre les cyanures et le mercure. Si l'on retire le mercure, en laissant du cyanure en excès par rapport au mercure, celui-ci va alors complexer d'autres métaux, et augmenter leur concentration à l'équilibre.

La connaissance précise des inventaires en cyanure libre (accessible par des analyses restreintes à certains lots), mais aussi en cyanure total (non accessible, mais pouvant être éventuellement estimée de manière indirecte) est un enjeu important. En l'absence d'accès à ces données, il est préférable de limiter les inventaires en cyanure, et donc de retirer les déchets de type A1.

Pour les conséquences en termes d'impact, il est impératif de bien prendre en compte la diminution des concentrations, qui vont déterminer le flux, mais aussi des inventaires (quantités totales restantes) qui vont déterminer la durée pendant laquelle le flux va être émis et cela même si, dans un premier temps, c'est la valeur de pic qui peut conditionner les MMR (Moyens de Maîtrise du Risques).

### **3. CONCLUSION**

Le retrait de près de la moitié (45 %, d'après l'estimation StocaMine, davantage selon notre calcul présenté au tableau 3) de la masse de mercure (déstockage des déchets B3 (arséniés) et B5 (mercuriels) des blocs 21 et 22) conduit assez naturellement à une baisse de près de la moitié de sa concentration dans la saumure polluée au sein du stockage ; elle reste sans influence sur la concentration des autres contaminants.

Le retrait à 95% de la masse de mercure (déstockage complémentaire des déchets B3 (arséniés) et B5 (mercuriels) des blocs 12 et 23) réduit significativement la concentration en mercure à l'équilibre dans la saumure avec le massif de déchets. Le cyanure alors rendu disponible produit une augmentation des concentrations en solution de Cd, Co et Ni à respectivement 700 mg/l, 47 mg/l et 1 mg/l.

Le déstockage complet hors bloc 15 conduit à des concentrations dans la saumure polluée quasi identiques à celles du stockage illimité sauf pour le cyanure et le mercure où elles sont alors 20 fois plus faibles.