

# ETUDE D'EXPERTISE SUR LES SELS CYANURES PRESENTS DANS LE STOCKAGE SOUTERRAIN

## Site des MDPA (68)

Rédaction	Relecture	Approbation
Benjamin BAUER Thierry BARRAS	Alexandre CATTAROSI	Stéphane PONCET
Mars 2020	03/04/2020	06/04/2020

Table des matières

I.	Glossaire .....	3
II.	Contexte .....	3
	a. Historique / contexte .....	3
	b. Objet de l'étude.....	4
III.	Interaction avec les sels de trempes.....	5
	a. Description des sels de trempes .....	5
	b. Identification des sels cyanurés en zone à risque .....	5
	c. Expertise chimique sur les déchets en zone à risque.....	6
	1. <i>Evaluation du risque de production de gaz dangereux</i> .....	6
IV.	Données d'entrées .....	9
	a. Les sources documentaires .....	9
	b. Calcul des quantités de cyanures en zone à risque.....	9
V.	Gaz cyanuré du bloc 15 .....	10
	a. Géométrie du bloc 15.....	10
	b. Positionnement des déchets dans le bloc 15 .....	12
	c. Interaction sel de trempes/résidus d'incinération dans le bloc 15 .....	12
	d. Modélisation du cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 15.....	14
	1. <i>Données des MDPAs pour le bloc 15</i> .....	15
	2. <i>Données pour le calcul du bloc 15</i> .....	15
	3. <i>Hypothèse de calcul du bloc 15</i> .....	16
VI.	Gaz cyanurés des blocs 11, 12, 13, 14 et 24.....	18
	a. Données d'entrée - blocs 11, 12, 13, 14 et 24.....	18
	b. Dimensionnement des éléments de calcul - blocs 11, 12, 13, 14 et 24.....	20
	1. <i>Calcul du volume d'air disponible – blocs 11, 12, 13, 14 et 24</i> .....	20
	2. <i>Calcul du volumes d'eau – blocs 11, 12, 13, 14 et 24</i> .....	20
	3. <i>Calcul du nombre de fronts impactés – blocs 11, 12, 13, 14 et 24</i> .....	21
	c. Emplacement des cyanures dans les blocs 11, 12, 13, 14 et 24.....	21
	d. Emplacement des résidus d'incinération et influences .....	22
	e. Modélisation du cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 12 .....	22
	1. <i>Données d'entrées du bloc 12</i> .....	22
	2. <i>Hypothèse de calcul du bloc 12</i> .....	22
VII.	Réaction entre le coulis et les REFION.....	24
VIII.	Conclusion et Proposition de mesures de prévention .....	25
	a. Protection des intervenants .....	25
	b. Protection de l'environnement .....	26
IX.	Références.....	26
X.	Annexes .....	26

## I. Glossaire

- Mur : désigne le sol d'une galerie minière
- Parements : désigne les murs d'une galerie minière
- Gaine de fissuration : lors d'une arrivée d'eau non saturée en NaCl en galerie minière, celle-ci va creuser par dissolution le sel gemme et ainsi former une fissure au mur (sol) en longueur dans le sens d'écoulement. On appelle ce creux une gaine de fissuration.  
Le phénomène de soufflage caractérisé par la remontée de la sole d'une voie sous l'effet de l'expansion des terrains peut être également à l'origine de gaines de fissuration.
- Soufflage du mur : par pression des terrains et convergence naturelle progressive, il est courant d'observer une déformation des couches superficielles du mur pour s'adapter à la réduction de la section de la galerie. Cette déformation appelée soufflage engendre un soulèvement partiel des couches supérieures du mur et la formation en conséquence d'un vide sous ce soulèvement.
- Pendage : désigne l'inclinaison par rapport à l'horizontale des formations rocheuses constituant la mine. Les galeries ont été creusées dans l'alignement de ce pendage et sont donc légèrement en pente par rapport à l'horizontale.
- REFIOM : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incinération d'Ordures Ménagères

Définition : Dans la suite de ce rapport, HCN est dénommé :

- HCN gazeux OU  $\text{HCN}_{\text{gaz}}$  OU cyanure d'hydrogène lorsqu'il est en phase gazeuse,
- HCN aqueux OU  $\text{HCN}_{\text{aq}}$  OU acide cyanhydrique lorsqu'il est en solution dans l'eau.

## II. Contexte

### a. *Historique / contexte*

Afin de pouvoir gérer en interne ses déchets ultimes dangereux, la France autorise dans la fin des années 1990 la construction d'un centre d'enfouissement souterrain pour les déchets de classe 0 nationaux et les déchets de classe 1 régionaux dans le bassin potassique alsacien. Ce centre sera nommé StocaMine. Un double objectif prévoit en même temps que ce soit une solution pour redynamiser économiquement cette région comme l'exploitation minière touche à sa fin.

Des déchets de classe 0 (très dangereux) et de classe 1 (dangereux) sont alors stockés progressivement entre 1998 et 2002 dans les galeries creusées à cet effet dans le sel gemme sous les couches de potasse, à environ -550m sous la surface.

À la suite d'un incendie dans le bloc de stockage B15 en 2002, l'exploitation cesse. Au total, 44 000 tonnes de déchets auront été enfouies sous forme essentiellement de big-bags et de fûts avec quelques containers et palettes filmées.

Les déchets admis sur le centre suivaient une procédure d'acceptation comprenant notamment le remplissage d'une fiche d'identification de déchet (FID) par le producteur, des analyses chimiques réalisées par le site préalablement à l'arrivée des déchets. Après validation de toutes ces données, un numéro de certificat d'acceptation préalable (CAP) était fourni permettant l'envoi régulier des déchets concernés. Les déchets arrivant sur site faisaient l'objet d'échantillonnage et analyse pour vérifier l'adéquation aux informations du CAP. Ces informations, ainsi que l'emplacement précis de stockage des colis au fond de la mine, ont été rigoureusement renseignées dans une base de données.

Les déchets sont classifiés selon plusieurs catégories :

A1 – Sels de trempe	C8 – Déchets de galvanisation
A2 – Sels de trempe non cyanurés	E9 – Résidus d’incinération
B3 – Déchets arséniés	B10 – Produits phytosanitaires
C4 – Déchets chromiques	D11- Catalyseurs usés
B5 – Déchets mercuriels	D12 – Déchets de laboratoire
B6 – Terres polluées	E13 – Déchets amiantés
D7 – Résidus de l’industrie	

À la suite de nombreuses études sur l’impact environnemental de ce stockage de déchets, mettant en lumière un faible risque pour la nappe phréatique alsacienne, le ministère de l’environnement français commande un déstockage partiel des déchets. L’objectif est de retirer la majorité du mercure contenu dans les déchets, élément potentiellement le plus problématique pour la nappe d’après les études précitées. Ce déstockage partiel a été réalisé entre 2014 et 2017, les déchets extraits ayant été éliminés pour la grande majorité dans un centre d’enfouissement en Allemagne.

Bien que des questionnements et études soient encore en cours sur les actions à entreprendre concernant les quelques 40 000 t de déchets encore présents dans les galeries, la stratégie envisagée pour le moment est l’isolement des déchets par mise en place de barrages tout autour du stockage des déchets, puis un remblaiement du bloc 15, des blocs vides et des galeries vides donnant accès aux différents blocs de stockage par coulis de béton avant confection du dernier barrage en partie haute et enfin remblaiement des puits pour fermeture définitive du centre.

### **b. *Objet de l’étude***

Comme le remblaiement du bloc B15 et des galeries d’accès aux autres blocs se fait par voie mouillée, il ne peut être totalement exclu que de l’eau, au sein du remblai, ou en excès, se retrouve au contact des déchets présents dans les blocs. Les MDPA demandent d’étudier le risque du mélange de l’eau avec des sels cyanurés (classe A1 – sels de trempe) et les REFIOM (classe E9 – Résidus d’incinération). Il est craint la production de gaz toxique et donc une mise en danger éventuelle du personnel présent lors de la confection de ces barrages lors du remblayage.

Afin de répondre à cette question, la présente étude consiste à :

- Examiner si de tels sels pourraient être en présence, parmi les catégories de déchets cyanurés présentes dans les zones concernées par l’étude ;
- Si oui,
  - Décrire d’un point de vue théorique les principales réactions dangereuses à craindre, et les conditions qui pourraient les permettre, réalistement par rapport au contexte du stockage ;
  - Etudier dans quelles mesures ces conditions défavorables seraient en mesure de se réaliser : libérations d’eau par les chantiers, possibles présences de déchets à caractéristiques acides à proximité immédiate des sels concernés... ;
  - Décrire le cas échéant les mesures de protection envisageables pour éviter l’émanation de liquides ou gaz susceptibles de nuire à la santé des opérateurs à leurs postes de travail.

### **III. Interaction avec les sels de trempe**

#### **a. *Description des sels de trempe***

La classe A1 décrit des déchets constitués de sels de traitement thermique ou à base de sels de traitement thermique (gravats contaminés par ces sels par exemple).

Pour les besoins de l'étude, il est donc pertinent d'étudier ce que sont ces sels de traitement thermique appelés sels de trempe.

Les sels de trempe désignent des mélanges de sels utilisés dans la métallurgie, notamment pour le travail de l'acier. La pièce métallique est trempée à chaud dans un mélange de sels fondus (sous forme liquide donc). Dans la carbonituration, ces sels contiennent des cyanures en grande quantité qui vont permettre d'enrichir le métal en carbone et en azote. Ces sels cyanurés contiennent de 10 à 40% de cyanure de sodium ou potassium lorsqu'ils sont neufs. Une fois usagés (donc au stade du déchet), ce pourcentage aura diminué, les cyanures ayant réagi pour apporter des atomes de carbone aux pièces métalliques travaillées.

Ces bains de sels sont à base de chlorure de sodium NaCl. Le refroidissement de ces sels fondus lorsqu'ils sont usagés génère le déchet solide étudié dans ce document.

La température de fusion du NaCl étant plus élevée (800°C) que celle du NaCN (564°C), le chlorure de sodium NaCl va solidifier en premier, bien avant le NaCN. On peut s'attendre donc à ce que le déchet soit de composition hétérogène avec une forte concentration en NaCl en partie basse et une forte concentration en NaCN en partie haute.

D'après les FID, certains sels ont été coulés liquide dans les fûts sans sache interne (à cause de la chaleur) et refroidis puis pris en masse dans le fût. Les plus fortes concentrations en NaCN sont donc attendues en partie supérieure du fût. Les échantillons prélevés par StocaMine à réception se faisaient probablement en partie haute sans carottage (grande dureté des sels solidifiés).

#### **b. *Identification des sels cyanurés en zone à risque***

A partir de la base de données, la localisation de l'ensemble des déchets de la classe A1 – Sels de trempe dans le stockage a été déterminée. Les plans de blocs présentés en *Annexe I* montrent les blocs contenant ces déchets cyanurés. L'emplacement des sels cyanurés est représenté en jaune clair (voir légende sur le côté du plan à chaque fois). Les blocs concernés sont donc les blocs B11, B12, B13, B14, B15 et B24.

En reportant sur ces plans les zones à risque (1 front pour galerie simple, 2 fronts pour galerie double) et en recoupant avec les emplacements des sels cyanurés, on en déduit l'ensemble des sels cyanurés susceptibles d'être mis en contact avec de l'eau. Les lots de déchets concernés sont au nombre de 6. Ils correspondent à 4 CAP : 001021, 010907, 011101 et 011129.

Le tableau suivant détaille les quantités de déchets par emplacement :

Emplacement	Lot	CAP	Conditionnement	Nombre de colis	Masse nette (t)
B12.920.5 F3	2187	001021	Palette de 4 fûts	8	5,9
B15.525.2	3869	011101	Palette de 4 fûts	22	19,7
	3891	011101	Palette de 4 fûts	3	2,9
B15.525.3	3891	011101	Palette de 4 fûts	14	15,2
	3904	011101	Palette de 4 fûts	6	6,5
B15.525.4	3891	011101	Palette de 4 fûts	5	5,7
	3904	011101	Palette de 4 fûts	4	4,0
	3911	011129	Palette de 4 fûts	13	8,9
B15.525.5	3911	011129	Palette de 4 fûts	9	6,5
	3973	010907	Palette de 4 fûts	3	2,7
<b>TOTAL</b>				<b>87</b>	<b>78,0</b>

Tableau 1 : Détail des sels de trempe cyanurés en zones à risque

On note donc qu'il ne reste plus que le B12 et le B15 concernés par la présence de sels cyanurés en zone à risque de rencontre eau/déchets.

### c. Expertise chimique sur les déchets en zone à risque

#### 1. Evaluation du risque de production de gaz dangereux

Au regard des fiches d'identification de déchets des sels de trempe de la classe A1, les composés dangereux sont les suivants :

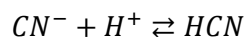
- Cyanate de sodium NaCNO
- Cyanate de potassium KCNO
- Cyanure de sodium NaCN
- Cyanure de potassium KCN
- Cyanures

Deux types de sels sont donc identifiés : les cyanures et les cyanates.

#### i. Cyanures

Les cyanures de sodium et potassium sont très solubles dans l'eau (hydrosolubilité respectivement de 500 g/L à 20°C pour NaCN et 716 g/L à 25°C pour KCN).

Lors de leur solubilisation dans l'eau, ils vont se dissocier en anions cyanure  $CN^-$  et en cations  $Na^+$  ou  $K^+$ . En fonction du pH, les ions cyanures vont réagir avec les cations présents dans l'eau pour se mettre en équilibre avec leur acide conjugué HCN, l'acide cyanhydrique, selon la réaction suivante :



La constante d'acidité du couple HCN/ $CN^-$  vaut  $pK_a = 9,2$ . Cette constante permet de calculer la proportion entre la forme HCN et la forme  $CN^-$  selon le pH de la solution liquide dans laquelle les cyanures sont présents.

Ainsi, en prenant l'hypothèse d'une eau libérée par les coulis de béton à pH = 11, on calcule :

$$Ka = 10^{-pKa} = \frac{[CN^-] \times [H^+]}{[HCN]}$$

$$\text{Et : } [H^+] = 10^{-pH}$$

$$\text{Donc : } \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 10^{-1,8}$$

$$\text{De plus : } \%_{CN^-} + \%_{HCN} = \%_{\text{cyanures solubilisés}}$$

Et donc, à pH = 11, les cyanures solubilisés se trouvent à 98,4% sous forme d'ions cyanures  $CN^-$  et à 1,6% sous forme d'acide cyanhydrique HCN.

Ces valeurs évoluent très fortement en fonction du pH de la solution de mise en contact. A titre d'exemple, en passant à pH = 10, on se retrouve avec 86,32% de  $CN^-$  contre 13,68% d'HCN.

Le pH de l'eau issue du coulis béton conditionnera donc fondamentalement les émissions de HCN, et il sera primordial d'obtenir les résultats des mesures en cours au CERIB (Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie du Béton).

Ces valeurs sont également influencées par la présence dans l'eau d'autres sels comme le sel gemme provenant de la mine et l'hydroxyde de calcium provenant du coulis. Pour approcher au mieux les concentrations d'acide cyanhydrique dans le mélange, le logiciel VISUAL MINTEQ est utilisé dans cette étude.

Le cyanure d'hydrogène HCN est un composé fortement volatil :

- Sa température d'ébullition est de  $T_{eb} = 26^\circ C$  (lorsqu'il est pur et à la pression atmosphérique).
- Sa pression de vapeur saturante vaut  $P^\circ_{HCN, 35^\circ C} = 142,1 \text{ kPa}$ . à  $35^\circ C$

Les quantités évaporées vont dépendre de la proportion de HCN dans la phase liquide. Plus l'acide cyanhydrique sera dilué, moins il y aura de vapeurs de cyanure d'hydrogène générées.

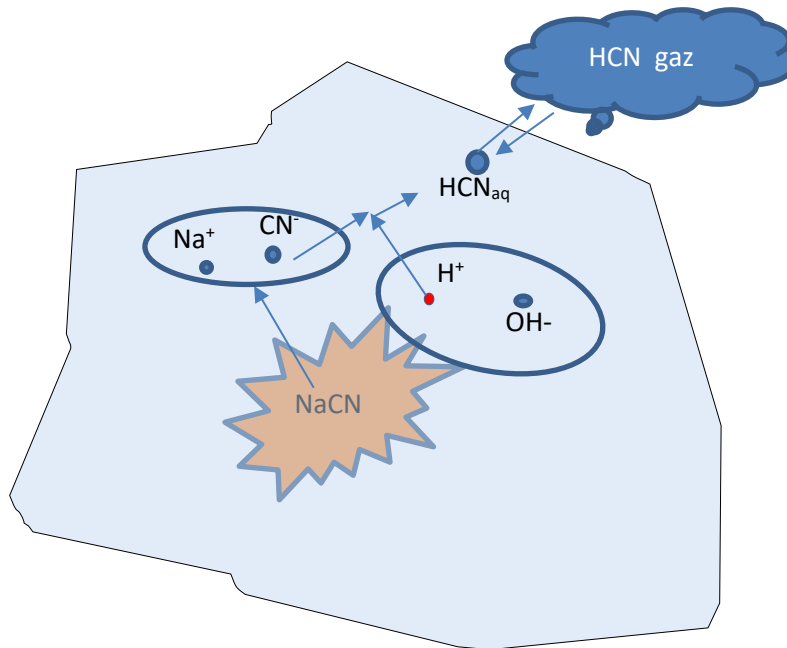


Figure 1 : Mécanisme de passage de  $NaCN(s)$  à  $HCN(g)$

Le cyanure d'hydrogène est un gaz très toxique.

Le **seuil d'odorat est d'environ 2ppm** pour ceux qui sont sensibles à cette odeur d'amande amère.

La **VME** (valeur moyenne d'exposition limite d'un travailleur sur une journée de travail de 8h sans effet sur la santé) **est de 2ppm** également **ou de 2 mg/m<sup>3</sup>**.

La **VLCT** (valeur limite à court terme d'exposition sur 15min sans effet sur la santé) **est de 10 ppm ou 10 mg/m<sup>3</sup>**.

A une concentration de 300 ppm, le gaz cause la mort en l'espace d'à peine 5 minutes.

La limite inférieure d'explosivité (LIE) du cyanure d'hydrogène est de 5,6% (soit 56 000 ppm). Le risque d'intoxication est donc largement majoritaire devant le risque d'inflammation et deviendra préoccupant bien avant d'atteindre la LIE.

## *ii. Cyanates*

Les cyanates de sodium et potassium (NaNCO et KNCO) ne sont pas générateurs de cyanure d'hydrogène lors d'un mélange avec l'eau. Ils ne représentent pas un risque dans ce contexte.



## IV. Données d'entrées

### a. *Les sources documentaires*

- Base de données stockage : base de données du stockage, dans sa version mise à jour après le déstockage partiel. Cette base de données permet d'avoir accès à la cartographie des blocs de stockage, l'emplacement de chaque colis dans ces galeries, les analyses chimiques réalisées sur les déchets lors de leur acceptation, les fiches d'identification des déchets remplies par les producteurs initiaux.
- Etudes fournies :
  - Par BMG : évaluation des risques liés aux substances chimiques.
  - Par l'INERIS : évaluation du terme source.
  - Par K-UTEC : tierce-expertise.

### b. *Calcul des quantités de cyanures en zone à risque*

Trois données analytiques différentes sont en notre possession dans le cadre de cette étude :

- Fiche d'Identification de Déchet (FID) par Certificat d'Acceptation Préalable (CAP)
- Analyses chimiques effectuées par StocaMine à réception des déchets sur le centre
- Analyses chimiques effectuées par ARTELIA dans le cadre de la tierce expertise des analyses des CAP en 2016

Les FID mentionnent les estimatifs déclarés par le producteur sans connaissance de la méthode de détermination de ces quantités. Selon les producteurs, ces FID sont remplies avec peu de connaissance du déchet et pas forcément d'analyses en laboratoire. Les chiffres donnés sont donc souvent majorés par sécurité.

Les données du laboratoire de StocaMine sont, elles, issues d'analyses réelles et donc plus fiables. Toutefois, lors des opérations de déstockage, il a été constaté quelques imprécisions sur ces analyses, notamment à cause de l'appareil analytique utilisé, sujet à interférences entre certains composés. Une nouvelle campagne d'analyse externe a alors été commandée à ARTELIA pour avoir des analyses plus précises par un laboratoire moderne et du personnel qualifié sur l'ensemble des déchets du stockage. Ces dernières données sont donc les plus fiables disponibles.

Sur l'ensemble des CAP et lots étudiés, les 3 sources ont été exploitées. On constate une importante différence entre les FID et les analyses chimiques StocaMine et ARTELIA.

Les FID mentionnent par exemple des quantités de cyanures de sodium et potassium de 18% notamment pour le CAP 001021, ce qui conduirait à environ 9% de cyanure. Or les analyses StocaMine présentent des taux en cyanures allant de « non détecté » (0,00 %) à 0,08 % et n'est parfois pas mesuré. Et les analyses ARTELIA pour ce même CAP présentent une teneur en cyanure de 0,1%.

Les analyses ARTELIA présentent des teneurs en cyanures allant de 0,0001 % à 2,9 % pour l'ensemble des déchets concernés.

On constate donc effectivement que les analyses présentées sur les FID sont à écarter car très majorantes par rapport à la réalité. Par la suite, nous nous baserons uniquement sur les analyses ARTELIA.

## V. Gaz cyanuré du bloc 15

### a. Géométrie du bloc 15

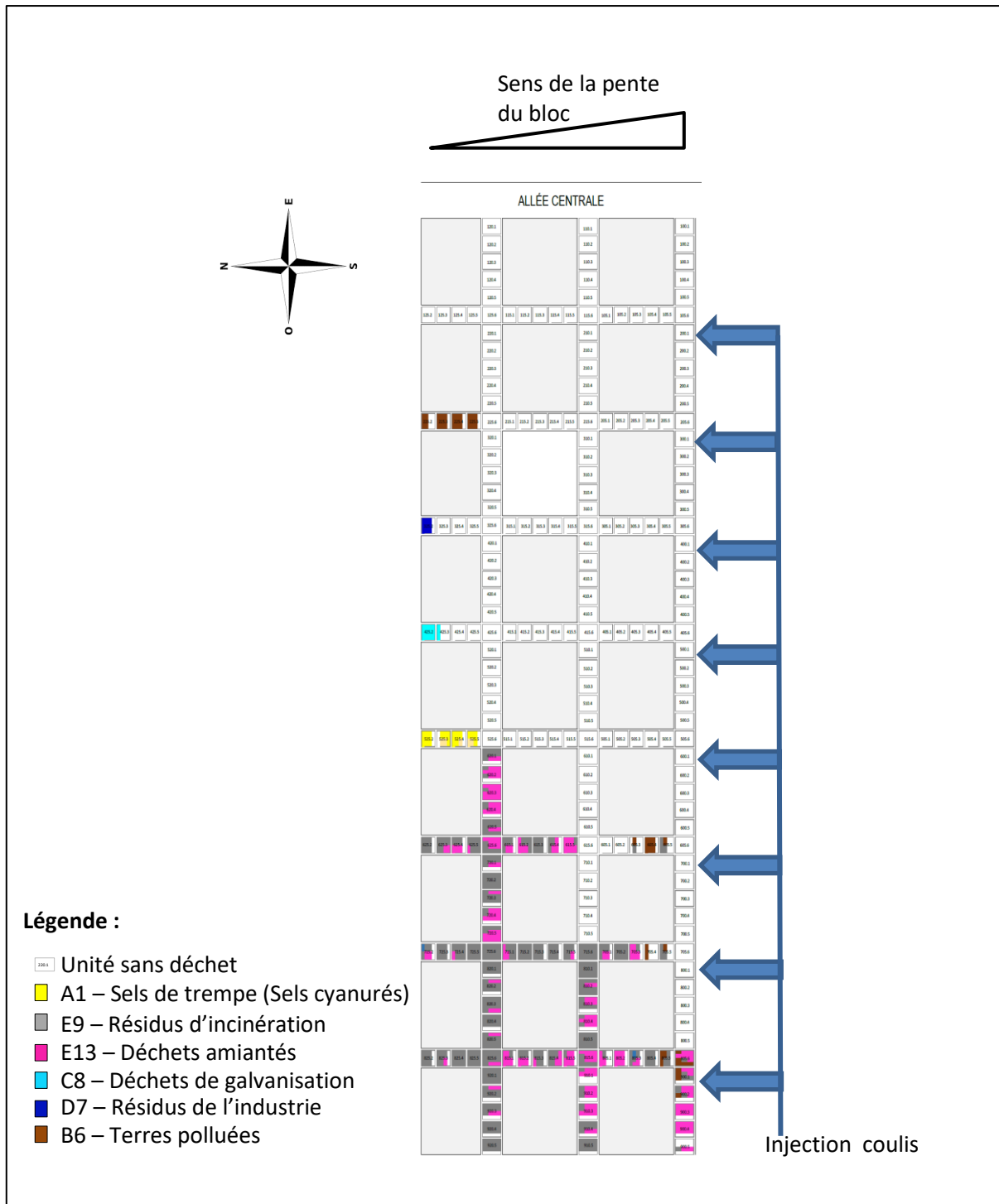


Figure 2 : Positionnement des déchets dans le B15

En observant la configuration géométrique du B15, le phasage des travaux de remblaiement et l'emplacement des déchets dans le bloc, on remarque :

- Un point bas du bloc au Nord
- Un point haut du bloc au Sud
- Un remplissage du bloc progressif du Sud vers le Nord avec plusieurs points d'injection du coulis à proximité de la zone en cours de remblaiement.

Les MDPA ont partagé ci-dessous une représentation de l'injection progressive du coulis dans le bloc :

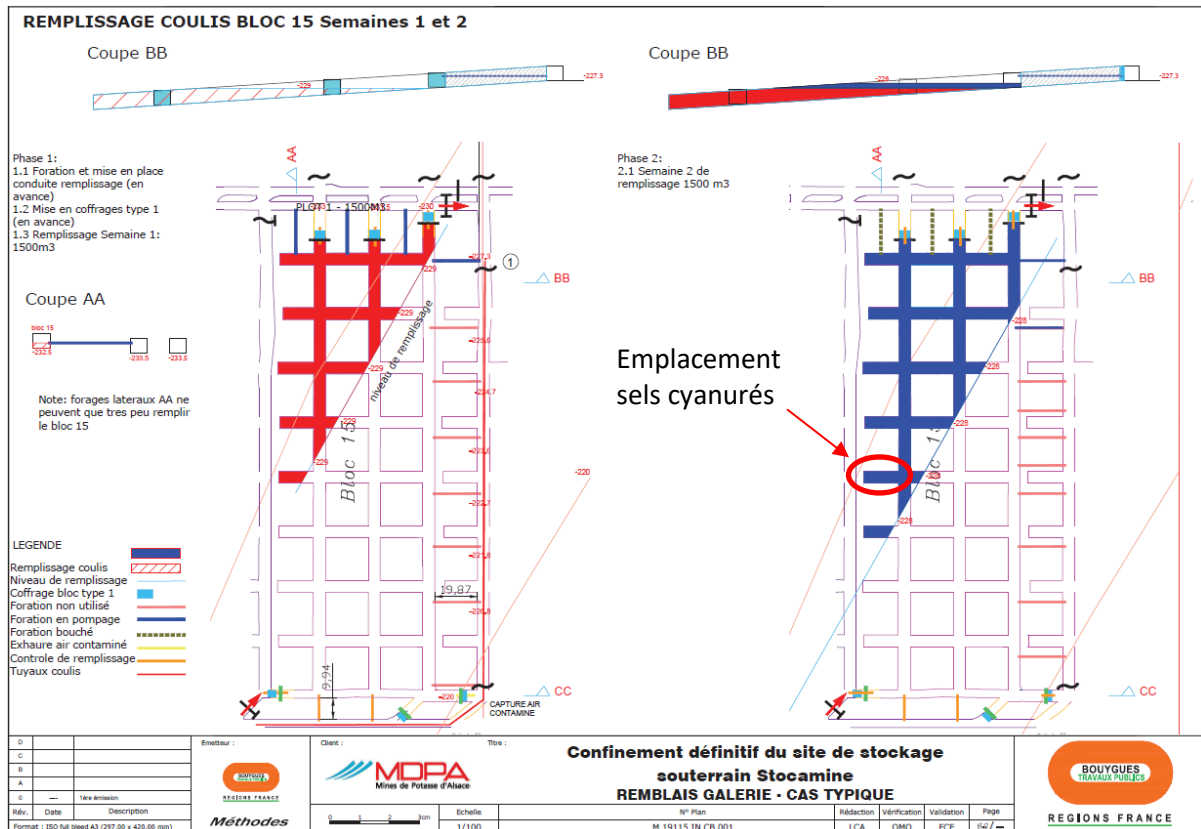


Figure 3 : Plan de phasage du remblaiement du B15

## b. Positionnement des déchets dans le bloc 15

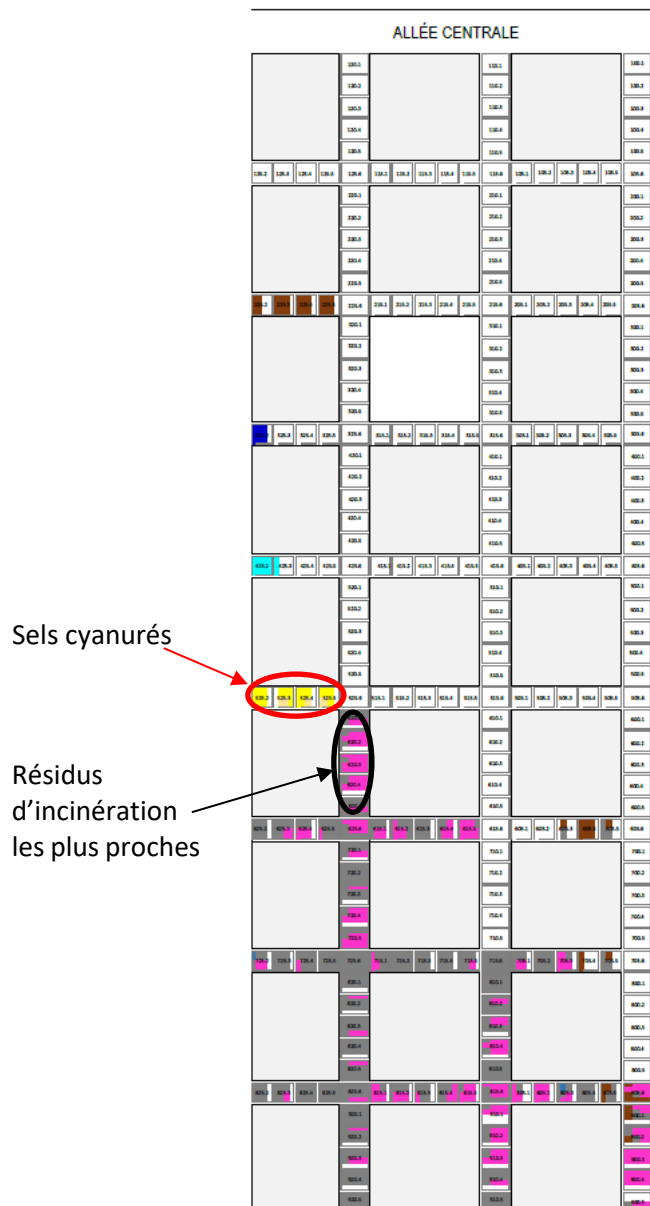


Figure 4 : Proximité des sels cyanurés et résidus d'incinération dans le B15

Seuls les résidus d'incinération au plus proche des sels de trempage peuvent avoir une influence sur le pH de la solution aqueuse et éventuellement modifier la concentration en cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 15.

## c. Interaction sel de trempage/résidus d'incinération dans le bloc 15

L'interaction possible entre les sels de trempage contenant des cyanures et les résidus d'incinération est essentiellement liée à la modification du pH du milieu aqueux.

L'évolution de la concentration en HCN aqueux est liée au pH de la solution comme le montre la courbe suivante.

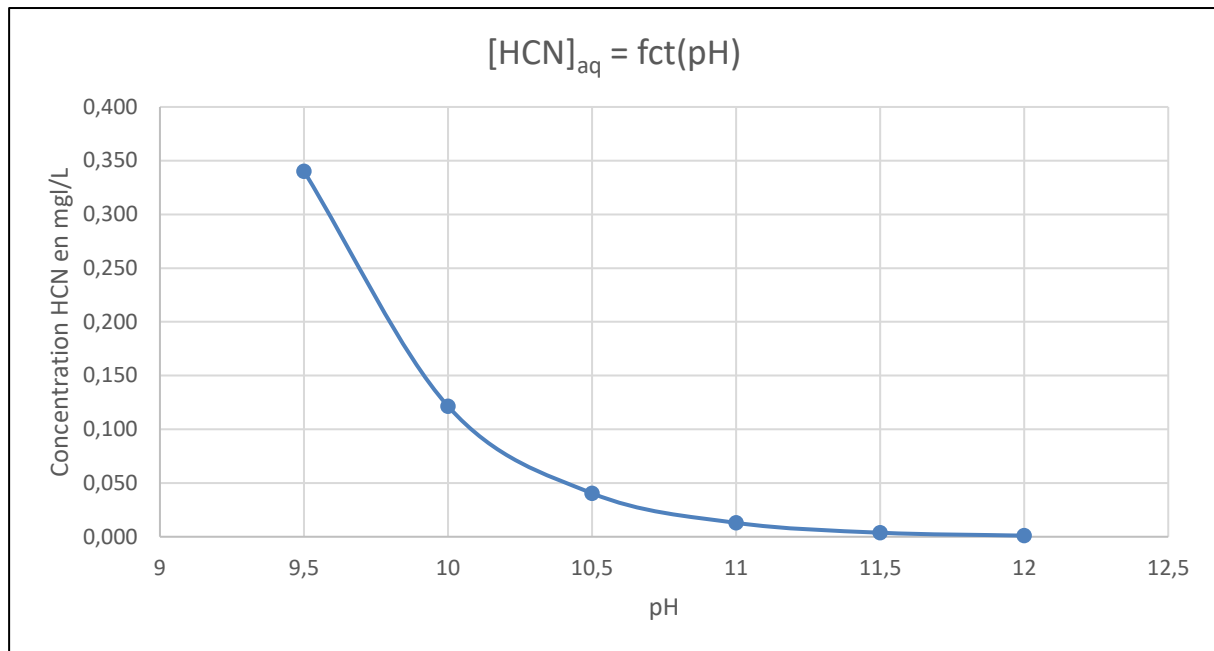


Figure 5 : Concentration en HCN en milieu aqueux en fonction du pH

La variabilité du pH de la solution aqueuse est étudiée sur la base de l'impact des résidus d'incinération au plus proche du stockage des cyanures. Ces résidus d'incinération représentent également le stockage des résidus d'incinération du B15.

Etude des résidus d'incinération proches des sels de trempe en « 620.1 à 620.5 » :

CAP	Tonnage	Nom	Commentaire
011001	2,47	Poussières calciques	Essentiellement à base de $\text{CaCO}_3$ , pH donné dans la FID à 11,9.
020130	1,03	REFIDIS	Essentiellement composé de $\text{NaHCO}_3$ , pH = 8,3
020401	6,60	REFIOM	Essentiellement composé de $\text{Ca(OH)}_2$ , pH = 12,5
020501	4,92	REFIOM	Essentiellement composé de $\text{Ca(OH)}_2$ , pH = 12,5
020831	12,08	Déchets de Borax	Essentiellement composé de $\text{B}_2\text{O}_3$ , légèrement acide env. pH = 4

Tableau 2 : Résidus d'incinération à proximité des sels cyanurés

Ne connaissant ni la composition chimique exacte de l'eau libre du coulis, ni la composition chimique exacte des résidus d'incinération, il n'est pas possible de calculer une valeur de pH modifiée.

Toutefois, l'utilisation du logiciel VISUAL MINTEQ permet de réaliser une simulation d'une eau saturée en chacun de ces composés.

On obtient une solution fortement basique à  $\text{pH} \approx 11-12$ . On peut donc déduire que ces produits n'auront pas d'influence notable sur le pH du coulis, d'autant plus en regard des quantités de coulis mises en œuvre par jour ( $423,5 \text{ m}^3/\text{jour}$ ).

Les résidus d'incinération ne modifieront donc pas la concentration en cyanure d'hydrogène dans le bloc 15 de manière significative.

Les résidus d'incinération n'auront qu'un faible impact sur les sels de trempes, ce faible impact est même plutôt favorable puisqu'il augmenterait légèrement le pH et ferait donc diminuer la concentration en HCN aqueux générateur d'HCN gazeux.

#### d. Modélisation du cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 15

L'estimation de la concentration en cyanure dans l'air du bloc 15 est réalisée avec les modèles thermodynamiques et de transfert de matière.

La représentation du modèle simplifié est la suivante :

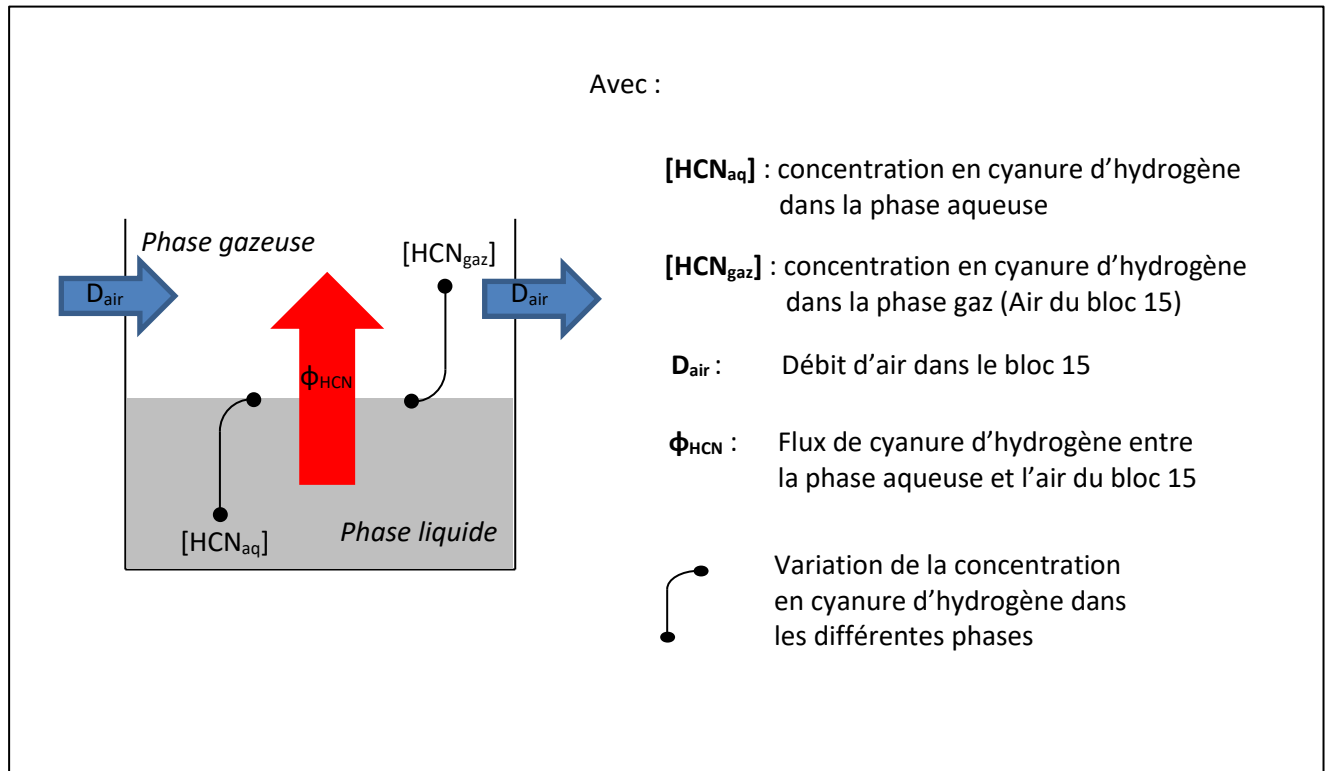


Figure 6 : modèle représentant les échanges dans le bloc 15

En 1980 Robert-E Treybal a proposé l'équation suivante pour modéliser le système proposé ci-dessus :

$$\Phi_{HCN} = K_L \cdot A \cdot \Delta C_{lm}^L$$

Avec :

- $\Phi_{HCN}$  : le flux moyen de cyanure d'hydrogène engrangé entre la phase liquide et air en g/s
- $K_L$  : le coefficient global de transfert de matière en m/s
- $A$  : la surface d'interface entre la phase liquide et la phase air en m<sup>2</sup>
- $\Delta C_{lm}^L$  : La différence moyenne logarithmique de concentration entre la phase aqueuse et la phase air en g/m<sup>3</sup>

Le coefficient global de transfert de matière  $K_L$  est estimé à partir de nombres adimensionnels tels que :

- Le nombre de **Reynolds** pour caractériser l'écoulement de l'air dans le bloc 15, en particulier la nature de son régime (laminaire, transitoire, turbulent).
- Le nombre de **Schmidt** pour caractériser les écoulements de fluides dans lesquels interviennent simultanément viscosité et transfert de matière.
- Le nombre de **Sherwood** pour caractériser les transferts de masse entre un fluide et une interface

### 1. Données des MDPA pour le bloc 15

- pH des eaux : pH = 11 (issues des coulis de remblai).
- Teneur en NaCl : saturation en chlorure de sodium NaCl (provenant des parois de la mine mais également issu des sels de trempe constitués majoritairement de sels de chlorures alcalins NaCl et KCl).
- Température de l'air : 35°C.
- Température de l'eau : 35°C.
- Volumes d'eau : Remplissage intégral du B15 par du coulis et teneur en eau du coulis = 42% volumique.
- Emballages des déchets : non pris en compte dans l'étude, on considère une mise en contact facilitée des déchets avec le coulis (hypothèse pour simplification, majorante sur le risque déduit).
- Renouvellement d'air : le B15 sera ventilé durant les opérations. Le débit d'aéragé sera > 0,5 m<sup>3</sup>/s soit 1800 m<sup>3</sup>/h.
- Traitement du retour d'air : filtré et contrôlé.
- Temps de prise en masse du coulis de remblai : début 6h, prise en masse effective à 24h (la cinétique de dissolution des sels de trempe ne peut avoir lieu que pendant ces 24h, en compétition avec la réaction de l'eau avec le ciment).
- Phasage du remblayage B15 : transmis par les MDPA (volumes de gâchée, points d'injection et courbes de niveau du B15). 1 500m<sup>3</sup> coulés en continu du lundi 6h00 au jeudi 19h00, soit 423,5 m<sup>3</sup>/24h.

### 2. Données pour le calcul du bloc 15

- Quantité de cyanures : en reprenant les masses de produits cyanurés présents dans le bloc et les concentrations en cyanure pour chacun des lots, on peut en déduire la masse de cyanure potentiellement mise en solution : 320 kg d'anion cyanure (CN<sup>-</sup>).
- Quantité transformée en HCNag : nous utilisons le logiciel de chimie VISUAL MINTEQ (équilibres acido-basiques, réducteur-oxydant et de dissolution).
  - Solution à pH = 11.
  - Volume de coulis fonction du niveau de remplissage en coulis
  - Teneur en eau du coulis = 42%
  - Saturée en NaCl (sel de la mine et sel des sels de trempe).
  - Saturée en Ca(OH)<sub>2</sub> (provenant du ciment hydraté du coulis et provenant des REFION dissous simultanément).
  - 320 kg d'anion cyanure (CN<sup>-</sup>) provenant de NaCN et KCN (composant des sels de trempe, proportion 50/50 choisie par simplification, peu d'influence) stockés dans une seule recoupe en point bas du bloc.

### 3. Hypothèse de calcul du bloc 15

La quantité de cyanure libérée dans l'air du B15 est calculée selon 3 niveaux de remplissage, afin de déterminer le point de concentration maximal dans l'air en cyanure.

Ces 3 niveaux de remplissage sont déterminés comme ci-dessous :

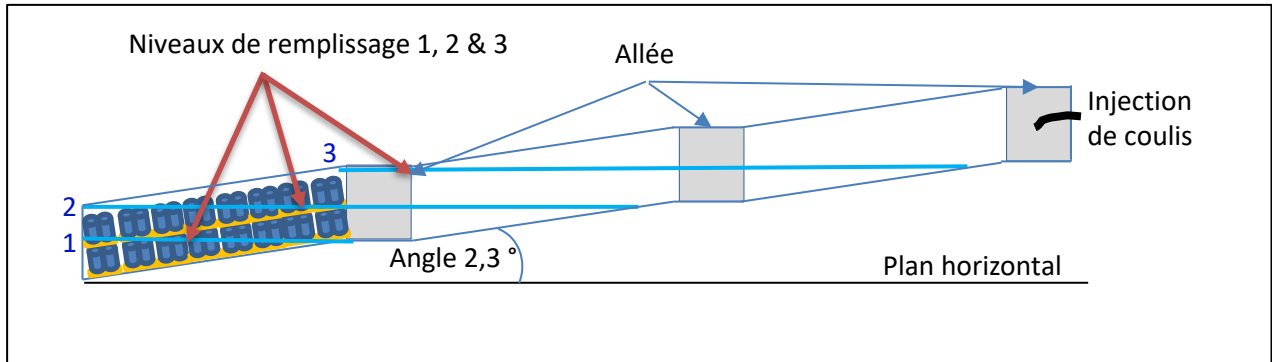


Figure 7 : Remplissage du B15

La pente décrite sur le plan topographique du remplissage du B15 indique une différence d'environ 1m de hauteur tous les 25m de galeries, soit une pente représentée par l'angle  $\alpha = 2,3^\circ$

Pour chaque niveau, seule la quantité de cyanure en contact avec l'eau sera supposée complètement dissoute.

- Cas n°1 :

Le volume de coulis présent est coulé en moins de 24 h. Il est alors considéré que le coulis est liquide sur l'ensemble de son volume. C'est donc la totalité de ce volume qui va dissoudre instantanément les cyanures se trouvant en dessous de la ligne notée 1 tandis que ceux présents au-dessus de cette ligne ne seront pas impactés (donc non dissous dans le coulis).

- Cas n°2 et n°3 :

Pour atteindre les niveaux de remplissage 2 et 3, à la vue du débit d'injection du coulis ( $423,5 \text{ m}^3/\text{jour}$ ), il va s'écouler plusieurs jours. Or le coulis se fige au bout de 24h. La mobilité des  $\text{HCN}_{\text{aq}}$  sera alors stoppée dans ce coulis pris en masse. Il n'y aura plus d'interaction chimique possible des cyanures des déchets au contact du coulis pris en masse.

Seule la quantité de cyanure recouverte par tranche de 24h d'injection de coulis sera prise en compte pour atteindre les lignes de niveau 2 et 3.

Dans le calcul de modélisation, il est considéré que la hauteur de coulis liquide lorsque le niveau 2 est atteint est de 10 cm. Seul cette tranche de 10 cm d'épaisseur est prise en compte pour estimer la quantité de cyanure dissoute dans le coulis. Le coulis entre le mur et le niveau 2 moins 10 cm étant sous forme solide. Il ne peut pas avoir d'interaction chimique entre le cyanure et l'eau contenue dans le coulis liquide du dessus.

Le phénomène est identique pour atteindre le niveau 3, la hauteur de coulis liquide à ce niveau est de 13 cm. Seuls les cyanures présents dans l'épaisseur de ces 13 cm de coulis liquide est pris en considération dans le calcul de la modélisation.

- Cas n°4 :

Un 4<sup>ème</sup> cas peut et doit être avancé. L'hypothèse prise est que la totalité des sels de trempe soit dissoute et se retrouve dans la dernière injection de coulis arrivant au niveau 3.



Les résultats des différents niveaux de remplissage du bloc 15 sont présentés dans le tableau joint :

Niveau de remplissage	Surface interface liquide/air m <sup>2</sup>	Volume coulis m <sup>3</sup>	Volume d'eau m <sup>3</sup>	Masse de CN <sup>-</sup> au contact de l'eau kg	[CN <sup>-</sup> ] g/l	[HCN] <sub>aq</sub> Via VISUAL MINTEQ mg/l	Flux de HCN mg/s	[HCN] <sub>air</sub> mg/m <sup>3</sup>
1	59	9,5	4,0	49	12,29	152	2,33.10 <sup>-7</sup>	4,67.10 <sup>-7</sup>
2	2 530	423,5	177,9	16	0,090	0,641	2,87.10 <sup>-10</sup>	5,47.10 <sup>-10</sup>
3	2 706	423,5	177,9	1,37	0,008	0,055	2,63.10 <sup>-11</sup>	5,27.10 <sup>-11</sup>
(4)	2 706	423,5	177,9	320	1,80	12,8	6,16.10 <sup>-9</sup>	1,23.10 <sup>-8</sup>

Tableau 3 : Concentration en cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 15

Le tableau 3 ci-dessus montre que le cas n°4 est plus favorable que le cas n°1, pourtant la quantité de cyanure dissoute est plus importante. Ceci est lié en partie à la quantité d'eau disponible. La concentration en cyanure dans le cas n°4 est environ 7 fois plus faible que dans le cas n°1.

Les figures bibliographiques ci-dessous démontrent que les résultats calculés pour le bloc 15 sont valides. En effet, la courbe montre que l'émission de HCN gaz est très faible à pH 11 et tend vers 0.

Parameter	Value	Unit
$T$	15	°C
$P$	550	mmHg
[CN] <sub>T</sub>	600	mg/L
[Cu]	250	mg/L
[Ni]	80	mg/L
$V$	60	m <sup>3</sup>
Diameter-Length ratio	1	-
$F$	200	m <sup>3</sup> /h

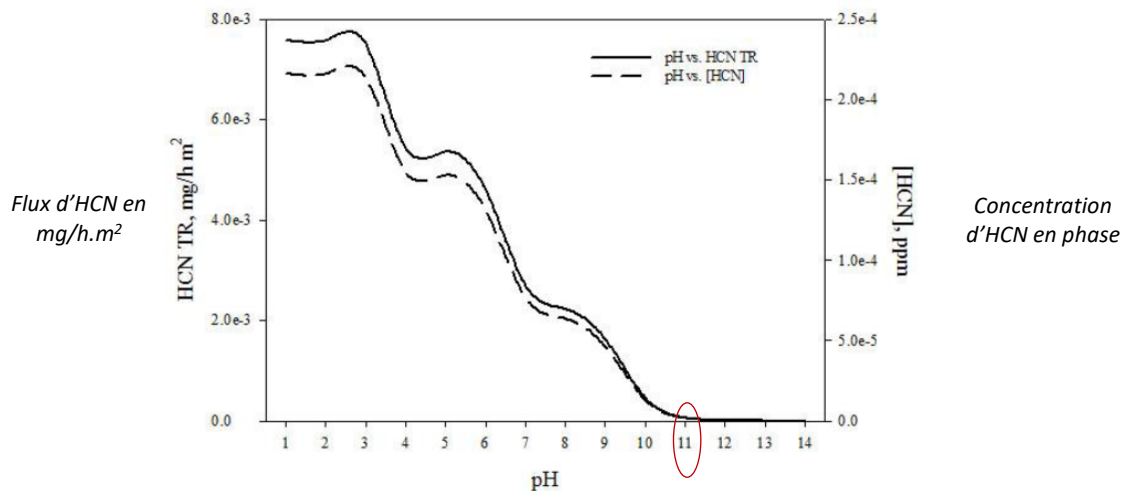


Figure 8 : Courbe issue de la revue « Estimating The Hydrogen Cyanide Generation : « Thermodynamics and Mass Transfer de Humberto Estay »

La modélisation de la génération de cyanure dans le bloc 15 montre que le risque d'intoxication par le cyanure est quasi nul. Cependant, ne connaissant pas avec certitude la composition des déchets qui pourraient faire varier le pH de la solution aqueuse en acidifiant le milieu, il serait tout de même judicieux d'installer par précaution un capteur de cyanure en sortie d'aérage du bloc 15.

## VI. Gaz cyanurés des blocs 11, 12, 13, 14 et 24

Présentation d'un scénario conservateur, conformément au cahier des charges donné par les MDPA.

Les autres blocs contenant des sels de trempe cyanurés sont les blocs B11, B12, B13, B14 et B24.

### a. *Données d'entrée - blocs 11, 12, 13, 14 et 24*

- Zone à risque de contact eau/déchets : on considère la possibilité d'une arrivée d'eau au niveau de l'ensemble des accès aux blocs de stockage (côté allée centrale et côté arrière de bloc). La distance sera déterminée sur la base des volumes d'eau calculés.
- pH des eaux : pH = 11 (eaux issues des coulis de remblai).
- Teneur en NaCl : saturation en chlorure de sodium NaCl (provenant des parois de la mine mais également issu des sels de trempe constitués majoritairement de sels de chlorures alcalins NaCl et KCl).
- Température de l'air : 35°C.
- Température de l'eau : 35°C.
- Emballages des déchets : non pris en compte dans l'étude, on considère une mise en contact facilitée des déchets avec le coulis (hypothèse pour simplification, majorante sur le risque déduit).
- Fermeture des entrées de bloc : les entrées de blocs sont déjà fermées par un barrage en mousse expansive. Ces barrages seront systématiquement doublés d'une cloison en béton. Cette opération sera antérieure au remblai des galeries de circulation autour des blocs.
- Modélisation de la quantité d'eau : Le coulis de remblai des galeries admet un ressuage de maximum 1% volumique d'eau. C'est cette eau de ressuage qui seule est à considérer comme pouvant entrer dans les blocs de stockage. Chaque entrée de bloc est concernée par le ressuage du remblai présent entre cette entrée et la précédente en amont (25m plus haut, distance AB dans le schéma ci-dessous). Le volume de remblai par entrée de bloc est donc de 25m x 3m x 3,5m pour une galerie simple et 25m x 3m x 3,5m x 2 pour une galerie double (nord des blocs).

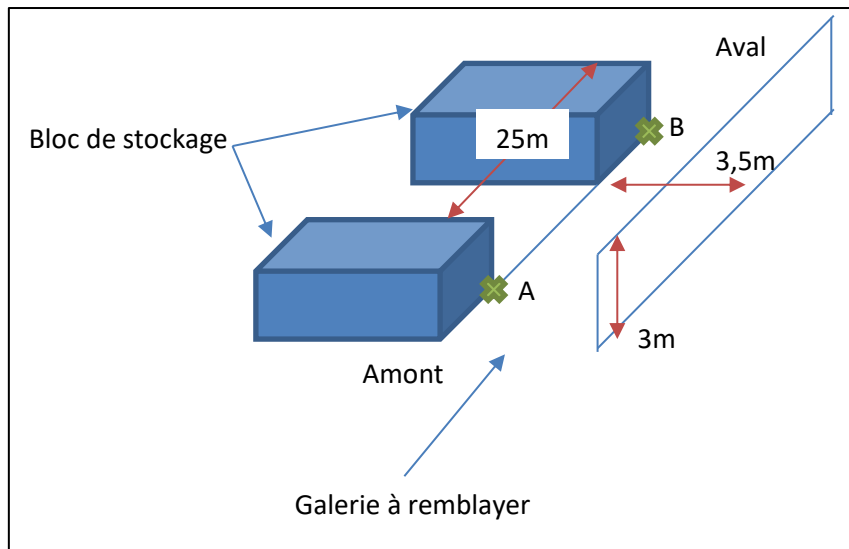


Figure 9 : Modélisation de la quantité d'eau entrante dans chaque allée de bloc

- Modélisation de l'arrivée d'eau : on modélise le front d'humidification évoluant de la mi-hauteur en entrée de bloc vers une hauteur 0 sous forme de triangle et avec un volume égal au volume calculé au point précédent (voir schéma ci-dessous) :

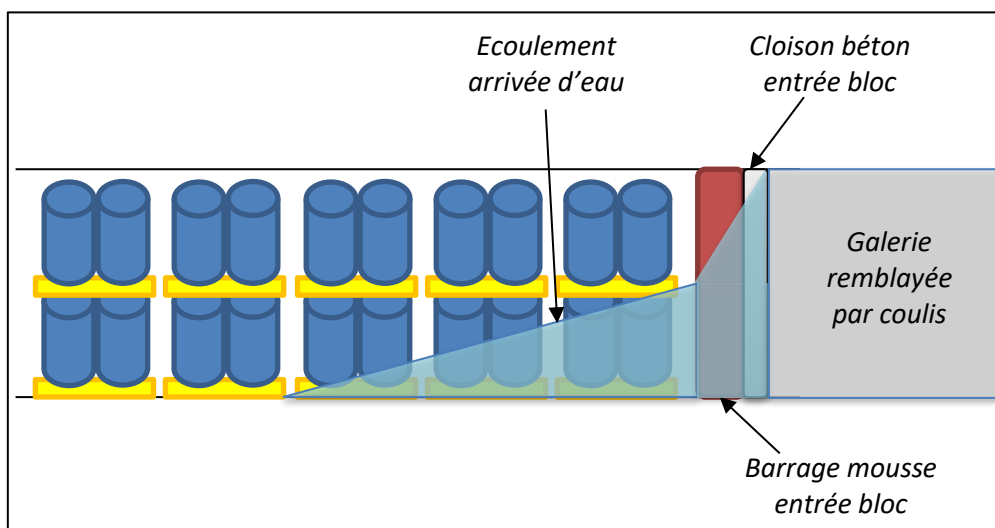


Figure 10 : Modélisation de l'arrivée d'eau dans les blocs

- Renouvellement d'air : aucun (les blocs sont bouchés à chacune de leur extrémité par les barrages mousse et cloisons béton). On suppose donc un système fermé, statique.
- Autres déchets potentiellement impactant : les MDPa demandent de prendre en compte la présence des REFIOM dans les blocs. Ces composés sont majoritaires dans le stockage, il faut étudier s'ils auront un impact sur les phénomènes de réaction des sels cyanurés avec l'eau. (voir chapitre V.c)

## b. Dimensionnement des éléments de calcul - blocs 11, 12, 13, 14 et 24

### 1. Calcul du volume d'air disponible – blocs 11, 12, 13, 14 et 24

- Dimensions galeries : h = 2m ; L = 5m ; l = 4m par unité hors carrefour et 5m par carrefour.
- Volume total bloc = h x L x l.
- Volume déchets : on considère 8 colis par front et chaque colis étant constitué d'une palette 120x120 et de 4 fûts de 220L. On suppose une équivalence entre un colis de fûts et un colis de big-bags par simplification (variabilité sur le remplissage des big-bags non quantifiable). On obtient 0,913 m<sup>3</sup> par colis, soit 7,30 m<sup>3</sup> par front de déchet.
- Volume d'air = V total – V déchets.

Bloc	B11	B12	B13	B14	B24
Volume bloc (m <sup>3</sup> )	11080	11080	9280	8000	8000
Nombre de fronts remplis	847	797	748	638	648
Volume d'air (m <sup>3</sup> )	4472	4862	3444	3022	2944

Tableau 4 : Volume d'air disponible dans les blocs

### 2. Calcul du volumes d'eau – blocs 11, 12, 13, 14 et 24

**2,625m<sup>3</sup>** pour une galerie simple remblayée et **5,25m<sup>3</sup>** pour une galerie double remblayée.

- Galerie simple : c'est le cas des entrées sud des blocs 11, 12, 13, 14
- Galerie double partagée en 2 : c'est le cas de la galerie AJ1D/AJ1T circulant entre les blocs de stockage. C'est une galerie double mais qui dessert à la fois les entrées nord des blocs 11, 12, 13, 14 et les entrées sud des blocs 21, 22, 23, 24. Un tronçon de 25m décrit dans la modélisation des quantités d'eau se répartit en fait entre 2 entrées de blocs disposées face à face. C'est donc comme si on avait une galerie simple pour chacune de ces entrées.
- Galerie double : c'est le cas des entrées nord des blocs 21, 22, 23, 24.

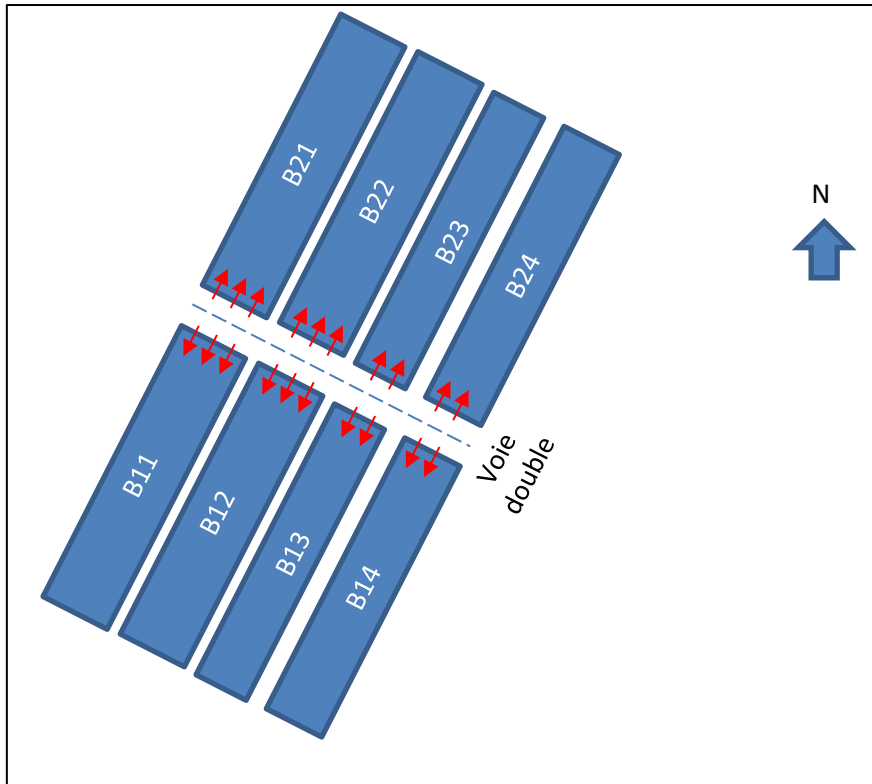


Figure 11 : Cas d'une galerie double donnant accès à des blocs de part et d'autre

### 3. Calcul du nombre de fronts impactés – blocs 11, 12, 13, 14 et 24

- Forme 3D de base triangle rectangle de 1m de haut (environ une demi-hauteur de galerie),
- Largeur :  $l = 5$  m
- Volume :  $V = 2,625$  m<sup>3</sup>
- Longueur : « L » à calculer :
  - Galerie simple →  $L = 1,05$  m
  - Galerie double →  $L = 2,10$  m
- 1 front de déchets = environ 1,20 m de long :
  - Galerie simple → 1 front humidifié
  - Galerie double → 2 fronts humidifiés

#### c. Emplacement des cyanures dans les blocs 11, 12, 13, 14 et 24

Concernant les blocs 11, 12, 13, 14 et 24, le croisement des zones à risque avec l'emplacement des sels cyanurés a montré qu'un seul front reste concerné : le **B12.920.5 F3**.

Les autres blocs ne présentant pas de cyanure à leur entrée, il n'y aura donc pas de dégagement de cyanure gazeux dans l'atmosphère de ces blocs.

Numéro de colis	Numéro de lot	Type de colis	Conditionnement	Masse brute	Masse nette	Unité	Front	Nature du déchet
M34101	2187	MDPA	P4F	0,731999993	0,641999993	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34103	2187	MDPA	P4F	0,783999979	0,693999979	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34106	2187	MDPA	P4F	0,763999999	0,673999999	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34107	2187	MDPA	P4F	0,764999986	0,674999986	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34111	2187	MDPA	P4F	0,558000028	0,468000028	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34121	2187	MDPA	P4F	0,759999999	0,669999999	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34115	2187	MDPA	P4F	1,493000031	1,403000031	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe
M34109	2187	MDPA	P4F	0,760999978	0,670999978	B12.920.5	F3	A1 -Sels de trempe

Tableau 5 : Front de déchets du B12 impacté par l'arrivée d'eau potentielle

#### d. *Emplacement des résidus d'incinération et influences*

En observant le bloc 12 et le front B12.920.5 F3 dans le détail, on observe qu'il est rempli uniquement de sels de trempe et ne contient pas de déchets de la classe E9 – résidus d'incinération (REFIOM).

En conclusion, il n'y a donc pas lieu d'étudier l'influence de cette classe de déchets pour les blocs 11, 12, 13, 14 et 24.

Nous nous concentrerons donc sur la problématique du cyanure d'hydrogène uniquement.

#### e. *Modélisation du cyanure d'hydrogène dans l'air du bloc 12*

Comme précisé ci-avant, nous nous intéressons uniquement à la problématique du cyanure d'hydrogène du bloc 12.

##### 1. *Données d'entrées du bloc 12*

- Quantité de cyanures : en reprenant les masses de produit cyanurés présents dans le front F3 de l'unité 920.5 du B12 et les concentrations en cyanure pour le lot concerné, on peut en déduire la masse de cyanure potentiellement mise en solution : 0,113 kg de CN.
- Quantité transformée en HCNaq : nous utilisons le logiciel de chimie Visual Minteq (équilibres acido-basiques, réducteur-oxydant et de dissolution).
  - Solution à pH = 11.
  - Volume d'eau de ressuage = 2,625 m<sup>3</sup> (galerie simple) = 2625 Litres
  - Saturée en NaCl (sel de la mine et sels de trempe)
  - Saturée en Ca(OH)<sub>2</sub> (provenant du ciment hydraté du coulis)
  - 0,113 kg de cyanures sous forme de NaCN et KCN (proportion 50/50 choisie par simplification, peu d'influence).

Le logiciel modélise alors l'équilibre et indique la quantité d'acide cyanhydrique HCNaq produit :

→ [HCNaq] = 1,1359.10<sup>-5</sup> mol/L soit 0,0298 mole d'HCN dans la phase aqueuse.

##### 2. *Hypothèse de calcul du bloc 12*

Concernant le bloc 12, l'hypothèse prise est qu'il n'y a pas de circulation d'air. Nous pouvons donc appliquer cette fois la loi de Henry puisque le système est dit fermé.

Cette dernière est applicable pour des faibles concentrations (< 3%).

Ce critère est bien respecté (2,7.10<sup>-5</sup> % en HCN ; 1 g/L équivaut à 0,1%).

La loi de Henry est la suivante :

$$P \cdot \gamma_{\text{HCN}} = H_{\text{HCN}} \cdot X_{\text{HCN}}$$

Avec :

- **P** : Pression en fond de mine : 108,108 kPa
- **Y<sub>HCN</sub>** : Fraction molaire en phase gazeuse =  $\frac{\text{Quantité HCN}_g}{\text{Quantité Air} + \text{Quantité HCN}_g}$
- **X<sub>HCN</sub>** : Fraction molaire en phase liquide =  $\frac{\text{Quantité HCN}_{aq}}{\text{Quantité eau} + \text{Quantité HCN}_{aq}}$
- **H<sub>HCN</sub>** : Constante de Henry pour une pression et température donnée.

La constante de Henry est calculée à partir du modèle « Estay et al. » de 2012.

Modèle validé pour la plage de concentration allant de 0 à 35 g/l de HCN et de température allant de 0 à 50°C.

$$\ln(H_{HCN}) = -\frac{3638,8}{T} + 18,539$$

Avec :

- **HHCN** : Constante de Henry en KPa/fraction molaire
- **T** : Température en Kelvin  $T = 273 + 35^{\circ}\text{C} = 308 \text{ K}$

→ Après calcul :  $H_{HCN} = 832,73 \text{ kPa/fraction molaire}$

Il faut ensuite appliquer le principe de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme »,

Celui-ci implique que la quantité initiale de cyanure doit être équivalente à la quantité de cyanure présente dans les deux phases « aqueuse et gazeuse » :

$$Q. \text{HCN}_{\text{aq}} (\text{initiale avant évaporation}) = Q. \text{HCN}_{\text{gaz}} + Q. \text{HCN}_{\text{phase liquide}}$$

Les quantités sont exprimées en nombre de mole (n) :

$$n_T = n_g + n_{\text{aq}} = 0,0298 \text{ mole}$$

La résolution de ces deux équations donne le résultat suivant :

Référence de volume	Volume d'air disponible m <sup>3</sup>	Masse de cyanure dans l'air	[HCN]air
Front	4,22	19,22 mg	4,55 mg/m <sup>3</sup>
Unité	14,6	62,81 mg	4,30 mg/m <sup>3</sup>
Bloc 12	4862	778,18 mg	0,16 mg/m <sup>3</sup>

Tableau 6 : Concentration en cyanure dans l'air du bloc 12

Ces valeurs de concentration dans l'air sont à comparer à :

- La **VME** (Valeur Moyenne d'Exposition sur 8 heures) : **2 mg/m<sup>3</sup>**
- La **VLCT** (Valeur Limite à Court Terme sur 15 minutes) : **10 mg/m<sup>3</sup>**

Pour le bloc 12 et dans le cas d'une rupture de barrage, si celle-ci intervient au moment du coulage du coulis, le cyanure n'aura pas eu le temps de diffuser dans la totalité du bloc, les concentrations en cyanure au niveau de la rupture avant dilution dans le flux d'air de la mine seront inférieures à **4,55 mg/m<sup>3</sup>**.

Cette concentration bien que supérieure à la VME est par contre bien inférieure à la VLCT.

Cette concentration sera diluée dans le débit d'air de la mine pour devenir à terme également inférieure au seuil de la VME.

## VII. Réaction entre le coulis et les REFIOM

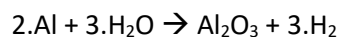
Les REFIOM sont composés des principaux éléments suivants :

Composant	Pourcentage minimum	Pourcentage maximum
Ca(OH) <sub>2</sub> +CaO	15%	30%
CaClOH	20%	35%
CaSO <sub>4</sub>	5%	10%
Aluminium	0%	0,1%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +SiO <sub>2</sub>	12%	17%
ZnO, PbO, PbCl <sub>2</sub>	0%	2%
NaCl + KCl	0%	6%
Dioxines/furanes	Traces	Traces

Si l'on se base sur cette composition, seul l'aluminium se trouve sous sa forme élémentaire tandis que les autres métaux sont sous leur forme oxydée.

Ce phénomène s'explique par l'oxydation de l'aluminium dans une flamme. Dans ce cas, l'aluminium fondu a tendance à se recouvrir d'une couche de particule d'alumine (Oxyde d'aluminium) qui inhibe l'oxydation totale. La présence d'aluminium à l'état élémentaire non oxydée est donc possible.

Cet aluminium élémentaire fortement divisé (granulométrie d'environ 10 µm) est très réactif vis-à-vis de l'eau et génère de l'hydrogène gazeux H<sub>2</sub>.



Les anions hydroxydes (OH<sup>-</sup>) sont apportés par le coulis mais également par la chaux ou le bicarbonate qui composent les REFIOM et catalysent cette réaction.

Cependant, même si cela a été le cas en Allemagne, la formation avérée d'hydrogène sur certains REFIOM n'a provoqué aucun accident d'explosion connue sur le territoire français. Aucun accident de ce type n'est notifié sur la base de données « LE BARPI » (Médiathèque de référence en accidentologie industrielle).

La seule problématique de cette production d'hydrogène est notée dans des publications de solidification/stabilisation des REFIOM. L'hydrogène généré engendre un gonflement du REFIOM solidifié. Ce phénomène de gonflement est bloqué par l'ajout d'hydrofuge.

Des odeurs irritantes ont été relevées par des opérateurs réalisant des procédés de solidification/stabilisation de REFIOM mais aucune étude n'a été trouvée à ce sujet.

La présence de chlorure de calcium hydroxyde (CaClOH) en présence d'eau entraîne une réaction d'hydratation fortement exothermique. Cette augmentation de température au sein des REFIOM peut engendrer la libération de gaz qui seraient emprisonnés dans les pores des particules solides des REFIOM. Ces gaz peuvent être des gaz irritants de type chlorure d'hydrogène (HCl), fluorure d'hydrogène (HF) ou dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>).

Les barrières techniques pour arrêter les effets négatifs sur la santé de ces gaz sont :

- La ventilation avec mise en place de capteurs pour s'assurer que la génération de gaz est inférieure à la VLEP.

A laquelle on peut rajouter :



- Une filtration sur charbon actif « dopé pour les gaz acides et dioxyde de soufre »,
- Une tour de lavage par voie humide à la soude,
- Une filtration sur de la chaux ou bicarbonate de sodium.

La solution la plus simple à mettre en œuvre dans le cas du bloc 15 à la vue de la durée de l'opération est la solution de filtration sur charbon actif.

## **VIII. Conclusion et Proposition de mesures de prévention**

La présente étude et les résultats théoriques associés ne permettent pas à ce stade d'exclure complètement le risque d'émanations de gaz toxique lors des opérations de remblaiement du B15 ainsi qu'en périphérie du B12.

Cependant, l'étude et les calculs associés ont démontré que la génération de cyanure dans l'air resterait très faible et en-dessous des seuils d'exposition des travailleurs.

La composition des déchets n'étant pas, par définition, homogène, des produits annexes en présence sont susceptibles d'interagir, et pourraient avoir une incidence et engendrer potentiellement une brève hausse de la concentration en cyanure.

Quant à la génération de gaz irritant, celle-ci n'est pas à exclure non plus avec notamment l'hydratation des REFIOM par le coulis.

C'est pourquoi nous préconisons les mesures de préventions/protections qui suivent.

### ***a. Protection des intervenants***

Dès lors, il sera justifié de mettre en place des mesures de protections collectives et individuelles qui pourront permettre de s'assurer de la sécurité des intervenants. Ces dispositifs pourront être :

- Des capteurs fixes de cyanure d'hydrogène (HCN), de chlorure d'hydrogène (HCl) qui réagissent également en présence de fluorure d'hydrogène (HF) et de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) au plus proche des zones d'émissions potentielles ou au niveau des zones de travail des opérateurs concernant le B12 (car il n'y aura personne au niveau de la source d'émission potentielle dans la chambre en cours d'injection).
- Des détecteurs portatifs d'HCN, HCl et SO<sub>2</sub> sur les opérateurs occupés au remblayage dans les zones concernées (1 détecteur par groupe de personnes suffisant).
- Un système de filtration aval de l'air servant à ventiler le B15. Les vapeurs d'HCN et autres vapeurs irritantes peuvent être piégées sur des charbons actifs adaptés (voir document joint en Annexe III).
- Des masques de fuite respiratoires (à la ceinture) pour chaque intervenant prêts à être enfilés - cartouche de protection respiratoire de type B&E à minima. L'auto-sauveteur déjà utilisé in-situ peut être utilisé pour éviter de surcharger les opérateurs.
- Des consignes (écrites, testées, affichées) d'urgences en cas de déclenchement des capteurs (ex : enfiler votre masque de protection respiratoire, évacuer en air frais, ...).

Avec l'application de l'ensemble de ces mesures, les éventuels risques sur le personnel intervenant seront maîtrisés et limités.

### **b. Protection de l'environnement**

En tout état de cause, compte tenu des calculs de concentration et des débits d'air en jeu, aucune émission significative de cyanure d'hydrogène et de gaz irritant au niveau du puits de retour d'air en surface ne sera à craindre.

Pas de nécessité d'aménagement particulier au sortir du puits de retour d'air.

## **IX. Références**

1. *Analyses ARTELIA des déchets StocaMine*
2. *Fiche INRS HCN (FT n°4)*
3. *Fiche INRS NaCN et KCN (FT n°111)*
4. *Fiche de données de sécurité de NaCNO*
5. *Aide-mémoire technique ED 984 de l'INRS sur les valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France*
6. *Aide-mémoire technique ED 6058 de l'INRS sur l'évaluation de la vitesse d'évaporation et de la concentration d'un composé organique volatil dans l'atmosphère d'un local de travail*
7. *Stabilisation des déchets & environnement 99 – STAB&ENV 1999 – Jacques Méhu, Gérard Keck, Alain Navarro*
8. *Estimating The Hydrogen Cyanide Generation : Thermodynamics and Mass Transfer – Humberto Estay – Janvier 2013*

## **X. Annexes**

### **Annexe I**

- Plan des blocs de stockage contenant des sels cyanurés.

### **Annexe II**

- Plan du bloc B11 avec schématisation des zones à risques de contacts entre les déchets et l'eau des coulis (rectangles rouges).

### **Annexe III**

- Proposition technique pour la filtration sur charbon actif d'air pollué en HCN (société IMCD).