

# Problématique de l'attribution du caractère dangereux pour certains des déchets à entrées conditionnelles de la liste européenne

*Proposition méthodologique et phase expérimentale*



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**PROBLEMATIQUE DE L'ATTRIBUTION DU CARACTERE  
DANGEREUX POUR CERTAINS DES DECHETS A ENTREES  
CONDITIONNELLES DE LA LISTE EUROPEENNE**

**PHASE 1 : PROPOSITION METHODOLOGIQUE  
PHASE 2 : EXPERIMENTALE**

**RAPPORT FINAL**

**décembre 2004**

**M. ABDELGHAFOUR, Ch. BAZIN, J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR**

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Problématique de l'attribution du caractère dangereux pour certains des déchets à entrées conditionnelles de la liste européenne. Phase 1 : proposition méthodologique, Phase 2 : phase expérimentale, 2004, 116 p, n°03-0126/2A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

**PROBLEMATIQUE DE L'ATTRIBUTION DU CARACTERE  
DANGEREUX POUR CERTAINS DES DECHETS A ENTrees  
CONDITIONNELLES DE LA LISTE EUROPEENNE**

**PHASE 1 : PROPOSITION METHODOLOGIQUE**

# Sommaire

1	Rappel de l'objectif de l'étude .....	3
2	Rappels au sujet des "entrées miroirs" et "entrées conditionnelles" .....	3
2.1	Les entrées miroirs strictes .....	3
2.2	Les entrées conditionnelles .....	3
3	Objectif et contenu du rapport.....	4
4	Présentation de la méthodologie .....	5
4.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	7
4.2	Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement étudié .....	7
4.3	Etape 3 : restriction de la famille de contenu .....	8
4.4	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	10
5	Application de la méthodologie au groupement G 1 : 01 05 05*, 01 05 06*, 01 05 07 et 01 05 08 .....	10
5.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	11
5.2	Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G1 .....	11
5.3	Etape 3 : restriction de la famille de substances .....	15
5.4	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	16
6	Application de la méthodologie au groupement G2 : 06 03 11*, 06 03 13* et 06 03 14. 17	
6.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	17
6.2	Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G2 .....	17
6.3	Etape 3 : restriction de la famille de substances .....	25
6.4	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	31
7	Application de la méthodologie au groupement G3 : 17 03 01* et 17 03 02.....	34
7.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	34
7.2	Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G3 : utilisation des goudrons en technique routière et gestion des déchets ....	35
7.3	Etape 3 : restriction de la famille de substance .....	37
7.4	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	40
8	Application de la méthodologie au groupement G 4 : 19 03 04*, 19 03 05, 19 03 06* et 19 03 07 .....	43
8.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	44
8.2	Etape 2 & 3 : identification des familles de la condition et de leur signification pour les déchets considérés .....	47
8.2.1	Identification du statut initial: problème en cas d'entrées miroirs.....	47
8.2.2	Distinction entre stabilisés et solidifiés .....	47
8.2.3	Notion de stabilisation partielle.....	48
8.2.4	Définition du caractère « stable et non réactif » .....	49
8.3	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	49
8.3.1	Identification du statut initial: problème en cas d'entrées miroirs.....	49
8.3.2	Distinction entre stabilisés et solidifiés .....	49
8.3.3	Notion de stabilisation partielle.....	50
8.3.4	Définition du caractère « stable et non réactif » .....	51
8.3.5	Synthèse des procédures et critères proposés :.....	52
9	Application de la méthodologie au groupement G 5 : 19 10 03* et 19 10 04.....	56
9.1	Etape 1 : définition de la nature des conditions .....	56
9.2	Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G5 .....	57
9.3	Etape 3 : restriction de la famille de substance .....	58
9.4	Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition.....	59

# **Problématique de l'attribution du caractère dangereux pour certains des déchets à entrées conditionnelles de la liste européenne**

## **1 Rappel de l'objectif de l'étude**

Le but final de cette étude est d'établir une méthodologie expérimentale opérationnelle qui pourra être proposée à l'administration (en tant que telle ou en tant que contribution) pour la détermination et les modalités du classement de certains déchets à entrée conditionnelle dans le cadre du décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets. L'objectif est bien entendu que pour les entrées conditionnelles sélectionnées on arrive à une procédure de vérification des ces conditions qui dispense de la vérification des 14 critères.

## **2 Rappels au sujet des "entrées miroirs" et "entrées conditionnelles"**

Dans le catalogue des déchets, deux natures d'entrées miroirs ou conditionnelles coexistent et répondent à des caractéristiques particulières : les entrées miroirs strictes, et les entrées miroirs conditionnelles.

### **2.1 *Les entrées miroirs strictes***

Les entrées miroirs strictes ont pour caractéristiques :

- ♦ de concerner les entrées deux à deux (dangereux / non dangereux)
- ♦ de concerner en fait une seule catégorie de déchets dont on estime qu'un sous-ensemble présentera un caractère dangereux sans qu'on puisse indiquer a priori l'origine de ce danger ("déchet" / "déchet autre que celui visé à la rubrique précédente")
- ♦ de ne donner aucune indication sur l'origine du danger si ce n'est le contenu en "substances dangereuses"

La présente étude ne porte pas sur les entrées miroirs strictes.

### **2.2 *Les entrées conditionnelles***

Les entrées conditionnelles ont pour caractéristiques :

- ♦ d'être complètement hétérogènes au niveau des conditions requises (contenu / procédé de génération / origine / nature du danger). Signalons que certaines entrées stipulent parfois l'origine pressentie du danger (exemple présence de solvants organiques dans les déchets de peinture dans la catégorie 8), malheureusement il est précisé dans le libellé "ou autres substances dangereuses" ce qui relativise beaucoup l'intérêt de cette condition.
- ♦ de regrouper de 2 à 5 déchets et plus dans le même groupe conditionnel

L'association RECORD a décidé de focaliser les efforts de cette phase exploratoire sur le second type d'entrées dites "conditionnelles" pour lesquelles l'ensemble du travail reste à réaliser.

### **3 Objectif et contenu du rapport**

Les travaux réalisés portent sur les cinq groupements d'entrées conditionnelles retenues par le comité de pilotage lors de la réunion intermédiaire du 17 décembre 2002. Ce choix s'est fait par élimination successive des groupements semblant ne pas présenter suffisamment d'intérêt (d'un point de vue stratégique pour les industriels présents, et d'un point de vue quantitatif), ou nécessitant des moyens trop importants pour être traités de façon satisfaisante dans le cadre de ce contrat.

Pour mémoire, les cinq groupements retenus sont les suivants :

#### **Groupement G 1 :**

- 01 Déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que du traitement physique et chimique des minéraux
- 01 05 Boues de forage et autres déchets de forage
- 01 05 05\* boues et autres déchets de forage contenant des hydrocarbures
- 01 05 06\* boues et autres déchets de forage contenant des substances dangereuses
- 01 05 07 boues et autres déchets de forage contenant des sels de baryum, autres que ceux visés aux rubriques 01 05 05 et 01 05 06
- 01 05 08 boues et autres déchets de forage contenant des chlorures, autres que ceux visés aux rubriques 01 05 05 et 01 05 06

#### **Groupement G 2 :**

- 06 Déchets des procédés de la chimie minérale
- 06 03 Déchets provenant de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques
- 06 03 11\* sels solides et solutions contenant des cyanures
- 06 03 13\* sels solides et solutions contenant des métaux lourds
- 06 03 14 sels solides et solutions autres que ceux visés aux rubriques 06 03 11 et 06 03 13

#### **Groupement G 3 :**

- 17 Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)
- 17 03 Mélanges bitumineux, goudron et produits goudronnés
- 17 03 01\* mélanges bitumineux contenant du goudron
- 17 03 02 mélanges bitumineux autres que ceux visés à la rubrique 17 03 01

#### **Groupe G 4 :**

- 19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel
- 19 03 Déchets stabilisés / solidifiés (4)
  - 19 03 04\* déchets catalogués comme dangereux, partiellement (5) stabilisés
  - 19 03 05 déchets stabilisés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 04
  - 19 03 06\* déchets catalogués comme dangereux, solidifiés
  - 19 03 07 déchets solidifiés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 06

#### **Groupe G 5 :**

- 19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel
- 19 10 Déchets provenant du broyage de déchets contenant des métaux
  - 19 10 03\* fraction légère des résidus de broyage et poussières contenant des substances dangereuses
  - 19 10 04 fraction légère des résidus de broyage et poussières autres que celles visées à la rubrique 19 10 03

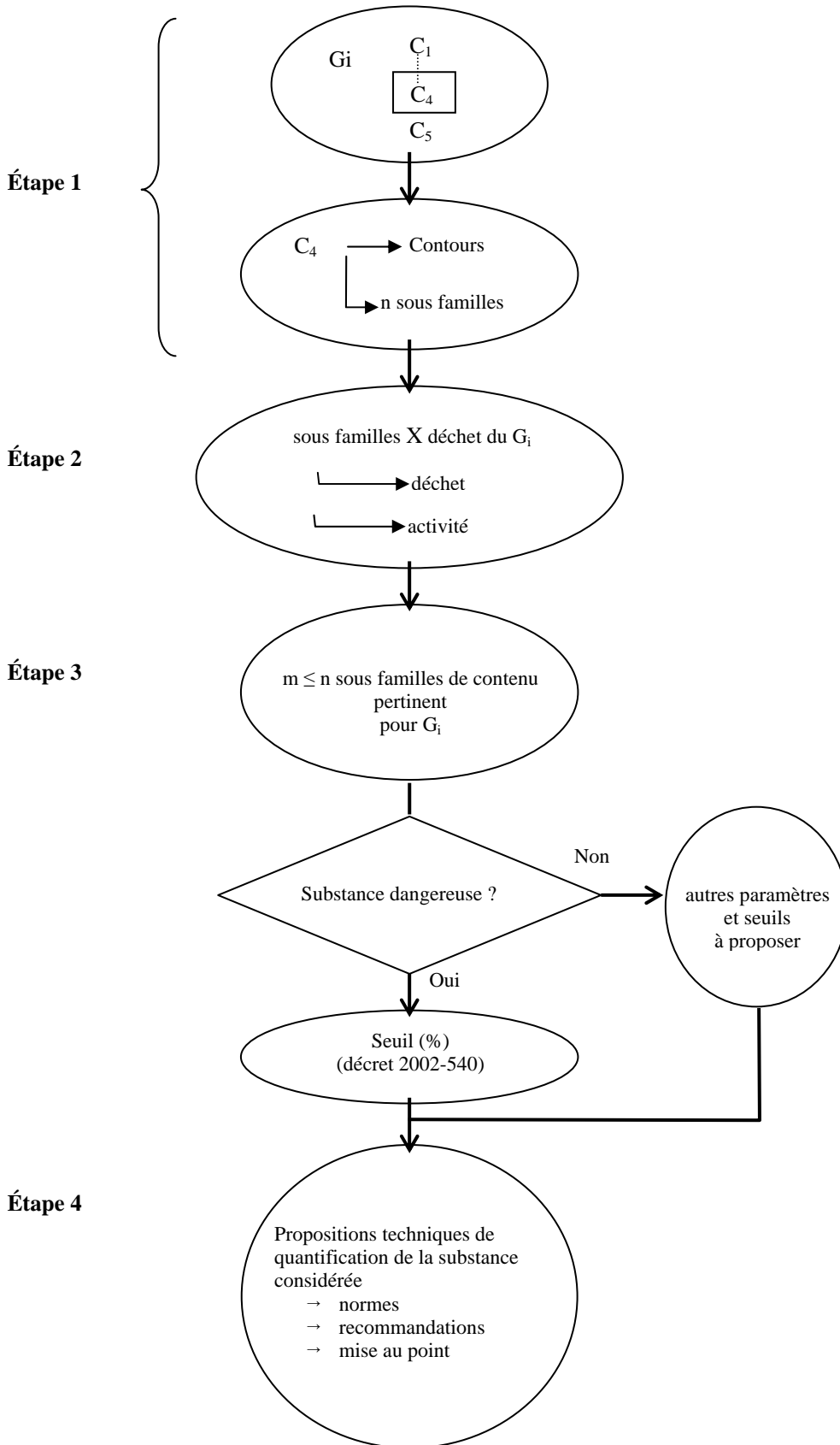
L'objectif est, à partir de ces cinq exemples, de mettre en place une méthodologie générale d'approche qui pourra ensuite être déclinée pour chacune des entrées conditionnelles. Nous rappelons que la condition "contenant des substances dangereuses" relève des entrées miroirs strictes et ne fait pas l'objet de cette étude.

## **4 Présentation de la méthodologie**

Les exemples retenus par le comité de pilotage portent sur la condition "contenu en substances" pour quatre d'entre eux et sur la condition "propriétés" pour le cinquième.

La méthodologie décrite ci-après illustre plus particulièrement le cas des entrées conditionnelles portant sur un contenu défini en substance, elle est résumée par le schéma suivant.





**méthodologie générale d'attribution du caractère dangereux pour les déchets à entrées conditionnelles de la liste européenne dont la condition porte sur le contenu en substance**

#### **4.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions**

A partir d'un groupement à entrées conditionnelles défini "Gi", on documente la nature des conditions (C1 à C5) spécifiques à ce groupement :

C 1 : Origine / Process

C 2 : Nature

C 3 : Propriétés

C 4 : Contenu en substances définies

C 5 : Nature du danger

La première étape consiste à délimiter les contours du domaine couvert par la condition (par exemple : quelle définition donner à "hydrocarbures", que signifie "acide", qu'entend-on par "partiellement stabilisé"...).

La définition de la nature des conditions peut ensuite être affinée. Par exemple, pour la condition C 4 "contenu en substances" on identifiera, à l'intérieur de la famille de substances concernée, des sous familles éventuelles correspondant à des caractéristiques spécifiques et susceptibles d'être prises en compte pour la mise en évidence du caractère dangereux du déchet.

#### **4.2 Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement étudié**

A partir de la connaissance générale des déchets et de leur contamination possible par la famille ou les sous-familles de substance définie, on détermine les substances (ou leur forme chimique) qui seront potentiellement présentes dans le déchet.

Le but est de faire un lien entre la présence de la sous-famille conditionnelle et le déchet concerné par l'entrée conditionnelle ou l'activité génératrice de ce déchet dans le cas de polluants génériques à l'activité.

Plusieurs sources d'informations sont disponibles :

- avec l'accord de l'ADEME, nous utiliserons les données actuellement disponibles dans une base de données en cours de réalisation, évolutive et destinée à être enrichie progressivement
- la documentation bibliographique et l'expérience disponible au sein de POLDEN sont les principales sources exploitées dans cette phase de l'étude
- la réalisation d'enquêtes spécifiques, de l'ordre des monographies de l'ADEME, sera suggérée en cas de besoins

### **4.3 Etape 3 : restriction de la famille de contenu**

Dans le meilleur des cas, les étapes 1 et 2 devraient permettre de réduire le nombre de familles de contenu (substances chimiques ou ensemble de substances) vraisemblablement présentes dans le déchet concerné.

Les substances sont ensuite passées en revue de façon à établir si elles appartiennent ou non à la liste des substances dangereuses de la réglementation (Dir. 1967/548/CEE). Si tel est le cas, on recherche, substance par substance; quelles sont les propriétés de danger et quel est le seuil associé à partir duquel sa présence rend le déchet dangereux (décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets).

Si le contenu n'est pas défini en tant que substance et n'est donc pas cité directement dans les listes de substances dangereuses (ex : hydrocarbures), deux possibilités se présentent :

- soit on identifiera des couples de sous-familles caractéristiques figurant eux-mêmes dans la liste des substances dangereuses (ex : HAP...), et les seuils associés,

- soit il n'est pas possible de se rattacher à des substances au sens de la directive 67/548, on se reportera alors vers des paramètres globaux avec des seuils à proposer sur la base d'autres réglementations.

**Rappels :** selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets :



















- on entend par "substance dangereuse" une substance qui a été ou sera classée comme dangereuse par la directive 67/548/CEE ou par ses modifications ultérieures ;

- si ces déchets sont indiqués comme dangereux par une mention spécifique ou générale de substance dangereuse, ces déchets ne sont dangereux que si ces substances sont présentes à des concentrations (pourcentages en poids) suffisantes pour que les déchets présentent une ou plusieurs des caractéristiques énumérées à l'annexe III de la directive 91/689/CEE - soit (voir tableau ci-après).

D'un point de vue réglementaire, les seuils rapportés dans cette étude sont (en conformité avec le paragraphe 3 de la circulaire n°264 du 3 octobre 2002 de mise en œuvre du décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets) ceux de l'article 3 alinéa II du décret n°2002-540 du 18 avril 2002; ils concernent les propriétés H3 à H8, H10 et H11.

Il est à noter que le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets indique des seuils de concentrations qui rendent le déchet dangereux uniquement pour les propriétés H3 à H8, H10 et H11. Pour les autres propriétés de danger, ce texte n'indique pas de concentration seuil à partir de laquelle la présence de la substance rend le déchet dangereux.

- enfin, l'annexe II de la directive 91/689/CEE énumère 51 substances ou familles de substances (classées de C1 à C51) dont la présence rend les déchets dangereux.

Ils contiennent une ou plusieurs substances classée comme (nature du danger)	Concentration seuil Décret 2002-540	Directive substances 1999/45/CE		
		Étiquetage	Phrases de risque	
<b>H1</b> Explosive	- -	E		R1/2/3/4/5/6/9/16/19
<b>H2</b> Comburante	- -	O		R7/8
<b>H3-A</b> Facilement inflammable	- -	F+		R11/12/15/17/18/30
<b>H3-B</b> Inflammable	- -	F		R10
<b>H4</b> Irritante (R41)	≥ 10 %	Xi		R41
<b>H4</b> Irritante (R36 à R38)	≥ 20 %	Xi		R36/37/38
<b>H5</b> Nocive	≥ 25 %	Xn		R20/21/22
<b>H6</b> Toxique	≥ 3 %	T		R23/24/25
<b>H6</b> Très toxique	≥ 0,1 %	T+		R26/27/28
<b>H7</b> Cancérogène (cat 1 & 2)	≥ 0,1 %	T		R45/49
<b>H7</b> Cancérogène (cat. 3)	≥ 1 %	Xn		R40
<b>H8</b> Corrosive (R35)	≥ 1 %	C		R35
<b>H8</b> Corrosive (R34)	≥ 5 %	C		R34
<b>H10</b> Toxique pour la reproduction (cat 1 & 2)	≥ 0,5 %	T		R60/61
<b>H10</b> Toxique pour la reproduction (cat 3)	≥ 5 %	Xn		R62/63
<b>H11</b> Mutagène (cat 1 & 2)	≥ 0,1 %	T		R46
<b>H11</b> Mutagène (cat 3)	≥ 1 %	Xn		R40
<b>H12</b> Dégageant un gaz toxique ou très toxique au contact de l'eau, de l'air ou d'un acide	- -	- -	- -	R29/31/32
<b>H13</b> Susceptible de donner naissance à une autre substance possédant une ou des caractéristiques de danger	- -	- -	- -	- -
<b>H14</b> Écotoxique	- -	N		R50 à R59

#### 4.4 Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition

Dans le cas de la condition portant sur le contenu en substance, cette étape consiste à proposer des méthodes d'analyses appropriées :

- des méthodes normalisées lorsqu'elles existent (AFNOR, EN, ISO reprises par l'AFNOR)
- des recommandations ou guides techniques aisément disponibles dans la littérature
- des pistes de travaux de mise au point lorsque aucune méthode satisfaisante n'a été trouvée

### 5 Application de la méthodologie au groupement G 1 : 01 05 05\*, 01 05 06\*, 01 05 07 et 01 05 08

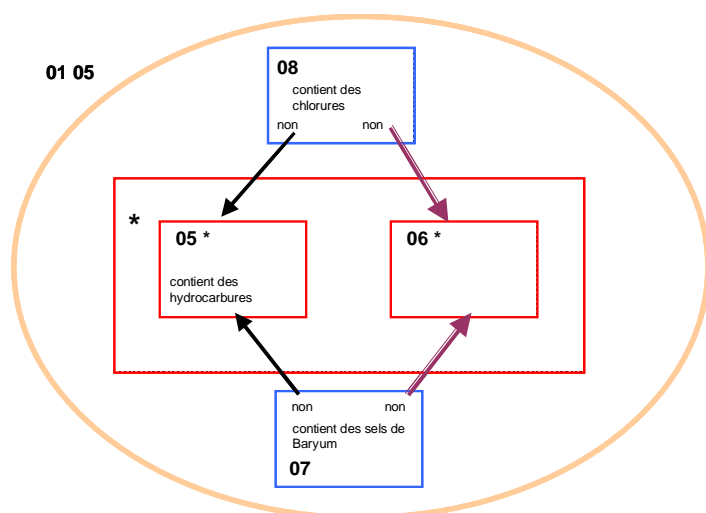
**Rappel de la justification de la proposition** : ce groupement pose la problématique de la définition des familles "hydrocarbures" (nombreuses occurrences), et des "chlorures" et surtout "sels de baryum" "autres que dangereux".

Dans la mesure où le baryum est mentionné dans l'annexe II de la Directive 91/689 comme un des éléments dont la présence peut justifier le classement dangereux, il s'agira d'identifier les éventuels sels de baryum non dangereux (ou les seuils auxquels le déchet n'est pas considéré comme dangereux), de déterminer les moyens de les caractériser et de les quantifier.

<b>01</b>	<b>Déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que du traitement physique et chimique des minéraux</b>
<b>01 05</b>	<b>Boues de forage et autres déchets de forage</b>
01 05 05*	boues et autres déchets de forage contenant des <b>hydrocarbures</b>
01 05 06*	boues et autres déchets de forage contenant des substances dangereuses
01 05 07	boues et autres déchets de forage contenant des <b>sels de baryum autres que ceux visés aux rubriques 01 05 05 et 01 05 06</b>
01 05 08	boues et autres déchets de forage contenant des <b>chlorures autres que ceux visés aux rubriques 01 05 05 et 01 05 06</b>

**en bleu** : condition non discriminante pour le statut de déchet dangereux, donc non traitée ici  
**en rouge** : condition étudiée

## 5.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions



La condition porte sur le contenu du déchet qui est qualifié de dangereux s'il contient des "hydrocarbures".

Le libellé permet de classer le déchet 01 05 07 "non dangereux" malgré son contenu en sels de baryum (soit implicitement en quantités inférieures aux seuils qui rendent ces substances dangereuses).

La directive n°91/689/CEE relative aux déchets dangereux, annexe II, spécifie en C15 que les composés du baryum, à l'exception du sulfate

de baryum, sont des constituants qui rendent les déchets de l'annexe I B dangereux lorsque ces déchets possèdent des caractéristiques énumérées à l'annexe III (H1 à H14). Bien que les déchets provenant de l'exploration et de l'exploitation des mines et des carrières ainsi que du traitement physique et chimique des minéraux en général, et les boues de forage et autres déchets de forage en particulier ne soient pas cités expressément par l'annexe I, le problème de la dangerosité des composés du baryum se pose.

## 5.2 Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G1

L'appellation boues de forage est utilisée pour désigner :

- d'une part le fluide final injecté dans les puits de forages qui est constitué de mélanges de plusieurs produits liquides et solides
- d'autre part les boues aux sens gâteaux de filtration destinés à l'élimination que nous appellerons dans ce rapport "déchets de forage" pour éviter l'ambiguïté entre les deux types de boues

Les boues de forages possèdent diverses caractéristiques selon le mélange et selon le besoin. Elles doivent permettre l'entraînement du sol foré, la lubrification des tuyaux utilisées et de la tête de forage, le colmatage de la surface latérale, le soutènement des parois du puits par leur propre pression... Ces boues sont onéreuses et ne sont pas rejetées dans l'environnement. Elles sont traitées pour être recyclées sur site, filtrées, centrifugées et lavées pour séparer les sols et roches extraits du puits. Seuls ces déchets de forage sont concernés par cette étude.

Bien que le traitement soit poussé au maximum, pour les boues à base d'huiles minérales, il demeure dans les déchets un pourcentage allant de 2 à 10 % des divers produits utilisés pour le forage.

Pour avoir une idée des substances qui peuvent se retrouver dans les déchets de forage, nous allons examiner la composition des boues de forage.

Il existe trois principaux types de fluides de forage :

- les boues à base d'eau (BBE),
- les boues à base d'huiles (BBH)
- les boues synthétiques.

Les déblais de forage provenant des boues à base d'eau sont les moins nocifs pour l'environnement et, pour les forages en mer, ils sont normalement évacués sans traitement. Les systèmes à base d'eau ne sont pas toujours aussi efficaces que les fluides à base d'huile et les fluides synthétiques, en particulier pour résoudre les problèmes liés à des puits particuliers (rencontre de couche d'argiles, de sels ou tout simplement de terrains très perméables (<http://www.slb.com/seed/fr/watch/mud/case.htm>)).

Dans les puits les plus récents, on utilise une combinaison de boues à base d'eau et de boues à base d'huiles. La boue à base d'eau est utilisée au début du processus de forage. Elle est ensuite substituée par la boue à base d'huiles au fur et à mesure que le puits devient profond. A partir d'une certaine profondeur, la boue à base d'eau offre des performances limitées en termes de pouvoir lubrifiant et de stabilisation du trou du puits (<http://www.slb.com/seed/fr/watch/mud/case.htm>).

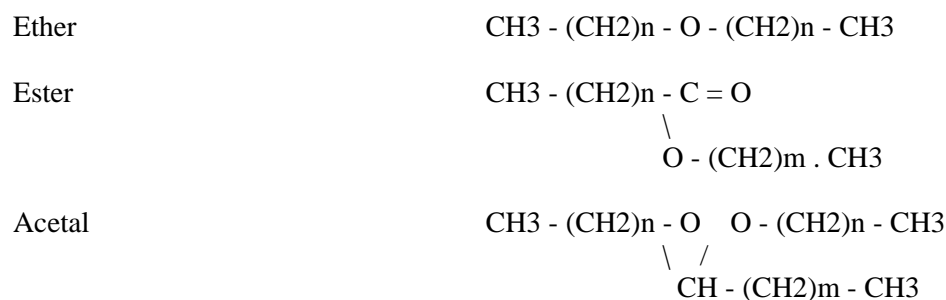
Qu'elles soient aqueuses, à base d'huiles, ou synthétiques, les boues de forage sont constituées d'un fluide de base qui peut représenter 55 à 70 % en volume et de plusieurs additifs organiques et minéraux. A titre d'exemple voici une liste de produits destinés à la constitution et au traitement des boues de forage, tirée du journal officiel d'Afrique Centrale. ([http://www.izf.net/izf/Documentation/JournalOfficiel/AfriqueCentrale/DIR1\\_99\\_annex4.htm](http://www.izf.net/izf/Documentation/JournalOfficiel/AfriqueCentrale/DIR1_99_annex4.htm))

### **Exemple de produits destinés à la constitution et au traitement des boues de forage :**

- Acide muriatique
- Acide tannique et tanins
- Aghrogène
- Alcool Isopropylique
- Alcool pré-gélatinisés
- Anti-Emulsifiant W-19 Sans 20-40
- Bentonite artificielle
- Bicarbonate de sodium
- Brixel
- Calgil Carbonate de baryum
- Carbonate de sodium
- Carboximéthylamidon
- Carboximéthylcelluloses
- Catalyseurs
- Cellophane
- Chaux pure
- Chlorure de calcium
- Chlorure de magnésium fondu
- Chlorure de sodium
- Chromate de sodium
- Déchets d'éponges artificielles
- Drilling, Mud Surfactant
- Emulsifiant
- M-4
- Eposand 1 et 1
- Farine de fucus
- Féculs de pommes de terre
- Fibre d'origine végétale
- Flac. Dowel
- Fluid Loos Additive Cement D-23
- Fluid Loos Additive J-84
- Oralys M 105
- Gypse
- Hydronite
- Hyflo et Morilo
- Inhibiteur de Corrosion A-9
- Lignosulfite de sodium
- Mergital 713
- Mesh
- Mica pulvérisé
- Midogel
- Octanol P
- Pentachlorophénate de sodium
- Petrolite V2
- Polythixon FRN 1 et 2
- Pyrophosphate acide de sodium
- Silicate Contrôle Agnet M-38
- Soude caustique solide
- Spersene
- Stéarate d'alumine
- Sulfate de Baryum ou barytine
- Surfactant F-38
- Swabstix
- Terre de Cassel
- Tétraphosphate de sodium, hexamétaphosphate
- Walnut Shell 8 – 12 Mech







Aux fluides de base sont ajoutés divers produits pour donner les caractéristiques souhaitées à la boue. Les caractéristiques nécessaires évoluent selon la nature du sol rencontré, la profondeur du forage et la direction des puits (verticaux, inclinés, horizontaux). Au fur et à mesure de l'avancement du forage les caractéristiques sont ajustées par ajouts de nouvelles quantités de produits et/ou de nouveaux produits.

A titre d'exemple, voici trois tableaux dont le premier donne une composition typique des produits majeurs pour une boue synthétique et d'une boue à base d'huile minérale, le second donne les teneurs utilisées de quelques additifs majeurs et enfin le troisième donne une liste d'émulsifiants, leur nature et les teneur d'utilisation habituelles.

**Major ingredients of a typical PAO drilling mud (SBF) compared to a typical mineral oil based mud (OBF). Concentrations (except for density) are pounds per barrel and kilograms per meter<sup>3</sup> (in parentheses). Modified from Rushing et al. (1991).**

Component	Concentration in Drilling Mud	
	Poly- $\alpha$ -Olefin Mud	Mineral Oil Mud
Base Liquid/Water Ratio	70/30	80/20
Density (lb/gal & kg/m <sup>3</sup> )	11.0 (1.32)	7.43 (0.89)
Base Liquid	163.4 (470)	217.0 (620)
Water	83.5 (238)	64.3 (183)
CaCl <sub>2</sub>	36.6 (104)	8.58 (24)
Emulsifier	5.0 (14)	1.9 (5)
Wetting Agent	2.0 (6)	1.0 (3)
Lime (CaCO <sub>3</sub> )	6.0 (17)	---
Hot Lime (CaO)	---	2.0 (6)
Organophilic Clay	2.0 (6)	10.0 (28)
Rheology Modifier	---	4.0 (11)
Baryte	164.5 (469)	---

**Typical concentration ranges of the major additives in SBFs. Modified from McKee et al. (1995).**

Additive	Concentration in Drilling Mud (kg/m <sup>3</sup> )
Emulsifier	25.7 - 39.9
Rheological Modifier	2.9 - 5.7
Fluid Loss Additive	2.9 - 22.8
Lime	17.1 - 25.7
Organophilic Clay	15.0 - 21.0
Wetting Agent	0.0 - 2.9

**Examples of several emulsifiers used in SBF systems. Some related SBF chemicals are included.**

Product	Function	Composition	Typical concentration	
			in SBF (lb/bbl)	en g/l

Novamul	Primary emulsifier	Fatty acid/solvent blend	6 - 10	17,1 – 28,5
Novawet	Wetting agent	Imidazoline	1 - 2	2,85 – 5,7
Novathin	Thinner/conditioner	Fatty acid blend	0.5 - 2	1,43 – 5,7
Novamod	Organic gelling agent	Polymerized fatty acids	1 - 4	2,85 – 11,4
Ez Mul NTE	Emulsifier/wetting agent	Polyaminated fatty acid in ester carrier fluid	6 - 12	17,1 – 34,2
Le Mul	Emulsifier	Fatty acid blend in synthetic carrier fluid	6 - 10	17,1 – 28,5
Le Supermul	Emulsifier	Polyaminated fatty acid in synthetic carrier fluid	2 - 4	5,7 – 11,7
Omni-Tec	Emulsifier	Fatty acids/synthetic blend	4 - 8	11,4 – 22,8
Omni-Mul	Emulsifier	Polyamide/synthetic blend	8 - 16	22,8 – 45,6
Omni-Coat	High Temp Emulsifier	Polyolefin/sulfonate blend	1	2,85

Etant donné le nombre de produits existants, la complexité des mélanges et la confidentialité qui règne autour de leur composition, l'extraction et le dosage des différentes familles d'hydrocarbures, qui plus est en présence de matières organiques végétales (avec une biodégradation éventuelle des deux types de familles) est une mission très complexe. De plus, le nombre et la nature des composés chimiques présents évolue avec l'âge de la boue, malgré les biocides ajoutés pour en limiter la biodégradation, et une analyse, si poussée soit elle, ne sera représentative que d'un instant donné.

- **Cas des sels de baryum**

A priori, seuls le sulfate de baryum (baryte) et les carbonates de baryum sont utilisés dans les boues de forage.

Le **sulfate de baryum** est utilisé pour augmenter la densité des boues, à environ 500 kg/m<sup>3</sup>. Ce produit ne fait pas partie de la liste des substances dangereuses.

Le **carbonate de baryum** semble être utilisé pour diminuer les pertes de fluide dans les puits et la neutralisation d'acide mais nous n'avons pas d'indication sur les teneurs utilisées. cette substance est dangereuse et est classé nocive (R22) avec un seuil de 25% à partir duquel sa présence rend le déchet dangereux.

En pratique, ce seuil de 25% est trop élevé pour correspondre aux concentrations présentes dans les déchets de forage qui, eux, ne contiennent qu'environ 10% de la boue de forage. C'est à dire que, même si les 10% de boue de forage restant dans les déchets de forage sont composés entièrement de carbonate de baryum, la teneur dans les déchets de forage restera inférieure au seuil de 25% (selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets).

### 5.3 Etape 3 : restriction de la famille de substances

- **Cas des hydrocarbures**

Dans ce groupement de déchets, tous les hydrocarbures sont a priori concernés.

Considérant, d'une part que la composition exacte des produits utilisés comme boues de forages, et leur nature exacte sont confidentielles, et d'autres part que les boues sont constituées de mélanges complexes auxquels se rajoutent des adjuvants de traitement et de filtration, même dans le cas où l'on aurait identifié une famille, il serait techniquement difficile de l'analyser du fait de la présence de divers hydrocarbures et composés organiques (cellulose, lignite, polyalcools, ...) et de leurs produits de dégradation qui rendent l'extraction moins sélective et la purification complexe.

Cette configuration a déjà été rencontrée, bien que moins complexe, dans le cas de l'analyse des HAP sur les déchets pétroliers de l'ERIKA contenant des végétaux. Malgré plusieurs essais de purification il subsiste un ensemble de produits qui empêchent l'analyse de sept à huit HAP à faibles concentrations.

- **Cas des sels de baryum**

Le sulfate de baryum n'est pas considéré comme dangereux.

Nous avons vu plus haut que le carbonate de baryum, présentant un caractère nocif, correspond à un seuil tel que, même s'il est le seul composé utilisé pour le forage et rejeté avec les déchets de forage, sa teneur restera nettement inférieure au seuil en carbonate de baryum dont la teneur rendrait le déchet dangereux (sous réserve de la validité des informations que nous avons obtenues sur la teneur en boues de forages dans les déchets de forage).

#### 5.4 Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition

- **Cas des hydrocarbures**

La composition chimique des déchets de forage étant complexe (mélange de composés organiques et minéraux) et évolutive (composés plus ou moins biodégradables), seule l'analyse globale normalisée (méthode par infra rouge NFX31-410 / ISO TR 11046 - méthode A) dite "indice hydrocarbures" peut être utilisée. Toutefois, pour des raisons de limitation des solvants utilisés par cette méthode, elle devrait être peu à peu remplacée par des techniques de chromatographie.

La recherche d'un mode d'extraction sélectif ou d'analyse spécifique n'est pas pertinente dans ce cas de figure. En effet, lorsque le mélange de composés recherchés n'est pas connu avec précision il est impossible de constituer un étalon ou un échantillon de référence qui permette d'améliorer la technique d'extraction ou de purification et en estimer les rendements d'extraction.

- **Cas des sels de baryum**

Compte tenu du niveau de danger des sels de baryum et des taux de boues de forages rejetés dans les déchets de forage, la vérification de la teneur en baryum ne semble pas nécessaire.

Néanmoins, en cas de nécessité, une vérification peut être faite avec une minéralisation standard pour métaux et une analyse par ICP.

composés du baryum	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g BaCO <sub>3</sub> / kg déchet	g Ba / kg déchet
carbonate de baryum	BaCO <sub>3</sub>	197,34	≥ 25 %	250 g/kg	174 g/kg

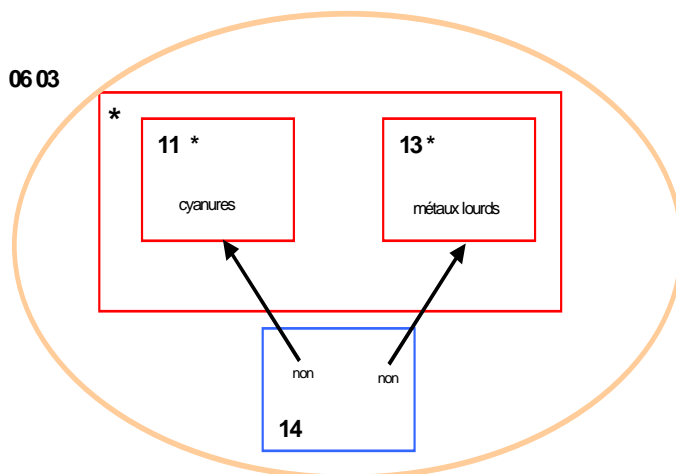
Si la totalité du baryum présent dans le déchet de forage était entièrement sous la forme de carbonate de baryum, une concentration en baryum supérieure à 174 g / kg rendrait le déchet dangereux.

## 6 Application de la méthodologie au groupement G2 : 06 03 11\*, 06 03 13\* et 06 03 14

**Rappel de la justification de la proposition :** problématique de la définition de la famille « métaux lourds » (nombreuses occurrences), des moyens de les caractériser et de les quantifier et des seuils à proposer et dans une moindre mesure des « cyanures ».

<b>06</b>	<b>Déchets des procédés de la chimie minérale</b>
<b>06 03</b>	<b>Déchets provenant de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques</b>
06 03 11*	sels solides et solutions contenant des <b>cyanures</b>
06 03 13*	sels solides et solutions contenant des <b>métaux lourds</b>
06 03 14	sels solides et solutions autres que ceux visés aux rubriques 06 03 11 et 06 03 13

### 6.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions



La condition porte sur le contenu du déchet qui est qualifié de dangereux s'il contient des "cyanures" ou des "métaux lourds" en quantités telles que la présence de ces substances rend le déchet dangereux.

Les métaux considérés sont ceux définis par le décret n°202-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets, et pour autant qu'ils soient répertoriés dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE comme "constituants qui rendent les déchets dangereux".

Les cyanures sont répertoriés dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE comme "constituants qui rendent les déchets dangereux".

Les cyanures sont des composés chimiques ayant un radical monovalent  $C\equiv N^-$ .

### 6.2 Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G2

#### • Cas des cyanures

Les déchets de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques des procédés de la chimie minérale susceptibles de contenir des cyanures sont les suivants (liste non exhaustive, principale source: fiches toxicologiques de l'INRS) :

- sels de trempe : cyanure de K et de Na  
hexacyanoferrate de K
- galvanoplastie, traitements de surface : cyanure de K et de Na  
hexacyanoferrate de K
- traitement thermique des métaux : cyanure de K et de Na

- produits phytosanitaires et pharmaceutiques : cyanure d'hydrogène, de K, de Na,
- industrie textile : hexacyanoferrate de K
- teintureries : dichloroisocyanurate de Na, de K
- extraction de l'or et de l'argent : cyanure de K et de Na
- lithographie : hexacyanoferrate de K
- photographie : cyanure de K et de Na  
hexacyanoferrate de K
- pigments : hexacyanoferrate de K
- .....

Dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE, les cyanures inorganiques (C21) et organiques (C38) sont répertoriés comme "constituants qui rendent les déchets dangereux" (et référencés Cx).

Le tableau suivant fait l'inventaire des dangers associés aux composés du cyanure susceptibles d'être présents dans les déchets de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques des procédés de la chimie minérale (liste indicative, non exhaustive). Les principales sources consultées sont : les fiches INRS, les fiches NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), et les fiches CSST (Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail – Canada).

composés du cyanure	danger	étiquetage	seuil <sup>(*)</sup>
cyanure d'hydrogène et solutions aqueuses	très toxique (1)	R26/27/28 (1)	≥ 0,1 %
cyanure de sodium	très toxique (1) (2)	R26/27/28 (1) (2)	≥ 0,1 %
cyanure de potassium	très toxique (1) (2)	R26/27/28 (1) (2)	≥ 0,1 %
cyanure d'iode	très toxique (2)	R26/27/28 (2)	≥ 0,1 %
cyanure de cadmium	pas d'information		- -
chlorure cyanurique	irritant (2)	R36/37/38 (2)	≥ 20 %
hexacyanoferrate (III) de potassium	H12 (1)	R29/31/32	- -
hexacyanoferrate (IV <sup>-</sup> ) de potassium	H12 (1)	R29/31/32	- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) : source : fiche toxicologique de l'INRS

(2) : source fiche NIOSH

(3) : source fiches CSST

La définition retenue des cyanures est celle de l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) : il s'agit des composés possédant au moins une fonction  $C\equiv N$ .

Bien que n'étant pas des cyanures, l'hexacyanoferrate (IV<sup>-</sup>) et (III) de potassium ont été retenus car ils dégagent des cyanures à la chaleur ou au contact d'acides (1)

N'ont pas été pris en compte :

- ✓ les cyanures sous forme de gaz (ex : cyanure de chlore)
- ✓ les cyanures organiques (nitriles, cyanures d'éthyle, de méthyle, de vinyle, de tétraméthylène...)
- ✓ les dichloroisocyanurate de sodium et de potassium (triazines)
- ✓ la mélamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine), bien que dégageant des cyanures à la combustion, ce n'est pas un composé de la chimie minérale
- ✓ les composés du cyanure sous forme de cyanates ou de cyanamides

Ce tableau met en évidence que, pour la plupart des substances, on peut avoir plusieurs niveaux de dangers, eux-mêmes associés à des seuils différents. **Dans ce cas, pour une substance donnée, il conviendra de retenir le seuil le plus bas.**

- **Cas des métaux lourds**

Les "métaux lourds" sont définis par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets de la façon suivante : *on entend par "métal lourd" tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses.*

Les "métaux lourds" pris individuellement : antimoine et les composés de l'antimoine (C13), l'arsenic et les composés de l'arsenic (C8), le cadmium et les composés du cadmium (C11), les composés du chrome hexavalent (C3), les composés du cuivre (C6), le plomb et les composés du plomb (C18), le mercure et les composés du mercure (C16), les composés du nickel (C5), le sélénium et les composés du sélénium (C9), le tellure et les composés du tellure (C14), le thallium et les composés du thallium (C17) et les composés de l'étain (C12) sont répertoriés dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE comme "constituants qui rendent les déchets dangereux" (et référencés C1 à C51).

On notera dans cette formulation - d'une part que le cuivre, le nickel et l'étain à l'état de métal ne sont pas cités comme substances dangereuses dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE

- d'autre part que d'autres métaux, ou leurs composés, sont dans ce texte considérés comme "constituants qui rendent les déchets dangereux", mais ne font pas partie du groupe des "métaux lourds" sur lequel porte explicitement la condition étudiée. Il s'agit par exemple du béryllium et de ses composés (C1), des composés du vanadium (C2), des composés du cobalt (C4), des composés du zinc (C7), des composés de l'argent (C10), et les composés du baryum excepté le sulfate de baryum (C15). Ces composés ne seront donc pas traités ici puisque la condition porte sur les "métaux lourds" tels qu'ils sont définis par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002.

Les déchets de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques des procédés de la chimie minérale susceptibles de contenir des "métaux lourds" sont les suivants (liste non exhaustive, source principale : fiches INRS) :

- ignifugeants : trioxyde de diantimoine
- opacifiant pour verres, céramiques, émaux : trioxyde de diantimoine ou de diarsenic, sels de plomb
- pigments : trioxyde de diantimoine, sels de cadmium (sulfures, sulfoséléniures) chromates et dichromates de Na et de K, sulfure mercurique, sels de nickel sels de sélénium
- teinturerie : trioxyde de chrome, chromates et dichromates de Na et de K (mordançage)
- photographie : trioxyde de chrome, chromates et dichromates de Na et de K
- encres et vernis : trioxyde de chrome
- catalyseur : trioxyde de diantimoine
- produits phytosanitaires : trioxyde de diarsenic, sels de sélénium, de thallium
- produits pharmaceutiques : trioxyde de diarsenic, trioxyde de chrome
- peintures antisalissures : oxyde de bis(tributylétain)
- traitement du bois : trioxyde de diarsenic, chromates et dichromates de Na et de K oxyde de bis(tributylétain)
- métallurgie : trioxyde de diarsenic (alliages), sels de cadmium, de nickel, de plomb sels de sélénium, de tellure
- hydrométallurgie : sels de cadmium
- traitements de surface : chromates et dichromates de Na et de K, sels de sélénium
- électrochimie : sels de cadmium, trioxyde de chrome, sels de nickel
- industrie électrique : sels de cadmium (oxyde, hydroxyde, sulfate, sulfure, séléniure) sels de mercure, de sélénium
- accumulateurs rechargeables : nickel / cadmium ou argent / cadmium plomb et antimoine
- téléviseurs : sulfure de cadmium (substance luminescente)
- taxidermie : sels d'arsenic

- tannerie : sels d'arsenic, trioxyde de chrome, chromates et dichromates de Na et de K oxyde de bis(tributylétain)
- industrie plastique : sels de cadmium, de plomb, d'antimoine (stabilisants)
- catalyseur de la synthèse organique : trioxyde de chrome, sels de mercure, de sélénium
- industrie pétrolière : chromates et dichromates de Na et de K
- traitement des eaux industrielles : oxyde de bis(tributylétain)
- industrie du papier : oxyde de bis(tributylétain)
- industrie textile : oxyde de bis(tributylétain)
- industrie du verre : sels de plomb, de sélénium, antimoine
- ....

Les dangers associés aux sels et oxydes des "métaux lourds" et les seuils à partir desquels la concentration en substance dans un déchet le rend dangereux, sont les suivants :

<b>antimoine et composés de l'antimoine</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
antimoine	toxique (2)	non spécifié	≥ 3 %
trioxyde de diantimoine	nocif (1) (2) carc. 3 (1)	pas d'info (2) R40 (1) (2)	≥ 25 % ≥ 1 % ≥ 1 %
trichlorure d'antimoine	corrosif (2) (3) irritant (2)	R34 (2) R37 (2)	≥ 5 % ≥ 20 %
trifluorure d'antimoine	toxique (3)	pas d'info (3)	- -
tribromure d'antimoine	pas d'information (3)		- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>arsenic et composés de l'arsenic</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
arsenic	toxique (1)	R23/25 (1)	≥ 3 %
trichlorure d'arsenic (III)	toxique (2)	R23/25 (2)	≥ 3 %
arsénite de sodium (III)	pas d'information (1)		- -
arsénite de potassium	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 %
arsénite de plomb (II)	toxique (2)	R23/25 (2)	≥ 3 %
arsénite de cuivre (II)	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 %
pentoxyde de diarsenic (V)	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 %
arséniate de calcium (V)	pas d'information (1)		- -
trioxyde de diarsenic	très toxique (1) (2)	R28 (1) (2) R45 (1) (2) R34 (1) (2)	≥ 0,1 % ≥ 0,1 % ≥ 5 %
arsénate de plomb anhydre	toxique (2)	R23/25 (2) R61 (2) R62 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,5 % ≥ 5 % ≥ 0,1 %
orthoarséniate de cuivre (II)	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 %
trisulfure d'arsenic	pas d'information (3)		- -
triséléniure d'arsenic	très toxique (3)	pas d'info (3)	- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>cadmium et composés du cadmium</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
cadmium	toxique (2)	pas d'info (2)	≥ 3 %
oxyde de cadmium	toxique (1) (2) carc. cat 2 (1) nocif (1)	R23/25 (1) (2) R49 (1) (2) R22 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 % ≥ 25 %
formiate de cadmium	pas d'information (1)		- -
cyanure de cadmium	pas d'information (1)		- -
hexafluorosilicate de cadmium	pas d'information (1)		- -
fluorure de cadmium	pas d'information (1)		- -
iodure de cadmium	pas d'information (1)		- -
chlorure de cadmium	toxique (2)	pas d'info (2) R45 (2) R23/25 52)	≥ 3 % ≥ 0,1 % ≥ 3 %
nitrate de cadmium	pas d'information (3)		- -
sulfoséléniure de cadmium	pas d'information (3)		- -
sulfate de cadmium	toxique (2)	R23/25 (2) R49 (2) R22 (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 % ≥ 25 %
sulfure de cadmium	toxique (1) (2) carc. cat 3 (1) nocif (1)	R23/25 (1) (2) R40 (1) (2) R22 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 1 % ≥ 25 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>composés du chrome hexavalent</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
trioxyde de chrome (oxyde de chrome VI)	toxique (1) (2)  corrosif (1)	R25 (1) (2) R49 (1) (2) R35 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 0,1 % ≥ 1 %
chromate de sodium (Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )	toxique (2)	R49 (2)	≥ 0,1 %
chromate de potassium	irritant (1)	pas d'info (1) R36/37/38 R41	≥ 20% ou ≥ 10% ≥ 20 % ≥ 10 %
chromate de strontium	toxique (2) nocif (2)	R45 (2) R22 (2)	≥ 0,1 % ≥ 25 %
dichromate de sodium (Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	très toxique (2)  nocif (2) irritant	R26 (2) R25 (2) R21 (2) R37/38 (2) R41 (2) R49 (2)	≥ 0,1 % ≥ 3 % ≥ 25 % ≥ 20 % ≥ 10 % ≥ 0,1 %
dichromate de potassium	très toxique (2) nocif (2)	R49 R26 (2) R21 (2) R25 (2) R37/38 (2) R41 (2)	≥ 0,1 % ≥ 25 % ≥ 3 % ≥ 20 % ≥ 10 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH



<b>composés du chrome hexavalent (suite)</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil <sup>(*)</sup></b>
dichromate d'ammonium	très toxique (2) nocif (2)	R49 (2) R21 (2) R25 (2) R26 (2) R37/38 (2) R41 (2)	≥ <b>0,1 %</b> ≥ 25 % ≥ 3 % ≥ <b>0,1 %</b> ≥ 20 % ≥ 10 %
jaune de sulfochromate de plomb	repro1 cat1 (1) repro1 cat3 (1) carc.3 (1)	R61 (1) R62 (1) R40 (1)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 1 % ≥ 1 %
rouge de chromate, molybdate et sulfate de Pb	repro1 cat1 (1) repro1 cat3 (1) carc.3 (1)	R61 (1) R62 (1) R40 (1)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 1 % ≥ 1 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

Les composés du chrome trivalent (ex : trichlorure de chrome) ou divalent (ex : dichlorure de chrome, chromate de plomb, de zinc) ne sont pas traités ici car ils ne sont pas répertoriés dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE comme "constituants qui rendent les déchets dangereux".

<b>composés du cuivre</b>	<b>danger</b>	<b>Etiquetage</b>	<b>seuil <sup>(*)</sup></b>
oxyde de cuivre (I)	nocif (2)	R22 (2)	≥ <b>25 %</b>
orthoarséniate de cuivre (II)	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,1 %</b>
arsénite de cuivre	toxique (2)	R23/25 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,1 %</b>
sulfate de cuivre anhydre	nocif (2)	R22 (2) R36/38 (2)	≥ 25 % ≥ <b>20 %</b>
sulfate de cuivre (II) pentahydraté	nocif (2)	R22 (2) R36/38 (2)	≥ 25 % ≥ <b>20 %</b>

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>composés de l'étain</b>	<b>danger</b>	<b>Etiquetage</b>	<b>seuil <sup>(*)</sup></b>
monoxyde d'étain (II)	pas d'information (2)		- -
chlorure d'étain (II) dihydraté	toxique (2) corrosif (2)	pas d'info (2)	≥ <b>1%</b> à ≥ 5%
difluorure d'étain	pas d'information (2)		- -
dichlorure d'étain	toxique (2) corrosif (2)	pas d'info (2)	≥ <b>1%</b> à ≥ 5%
oxyde d'étain (IV)	pas d'information (2)		- -
tétrachlorure d'étain (IV)	corrosif (2)	R34 (2) R37 (2)	≥ <b>5 %</b> ≥ 20 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

Les composés organiques de l'étain (ex : oxydes de bis(tributylétain) n'ont pas été traités ici car ils ne sont pas considérés comme issus des procédés de la chimie minérale.

<b>mercure et composés du mercure</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
mercure	toxique (1) (2)	R23 (1) (2)	≥ 3 %
dichlorure de mercure (II)	très toxique (1) (2)	R28 (1) (2) R34 (1) (2) R24/25 (1) (2)	≥ <b>0,1 %</b> ≥ 5 % ≥ 3 %
dichlorure de dimercure	nocif (2)	R22 (2) R36/37/38 (2)	≥ 25 % ≥ <b>20 %</b>
fulminate de mercure	très toxique (1)	R26/27/28 (1)	≥ <b>0,1 %</b>
oxycyanure de mercure (III)	très toxique (1)	R26/27/28 (1)	≥ <b>0,1 %</b>
oxyde mercurique (II)	très toxique (2)	R26/27/28 (2)	≥ <b>0,1 %</b>
sulfure mercurique	pas d'information (1)		- -
nitrate mercurique (II)	très toxique (2)	R26/27/28 (2)	≥ <b>0,1 %</b>
sulfate mercurique (II)	très toxique (2)	R26/27/28 (2)	≥ <b>0,1 %</b>
thiocyanate mercurique	très toxique (3)	pas d'info (3)	- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>composés du nickel</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
monoxyde de nickel	toxique (1) (2)	R49 (1) (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,1 %</b>
dioxyde de nickel	toxique (1)	pas d'info (1)	≥ 3 %
trioxyde de nickel	toxique (1)	pas d'info (1)	≥ 3 %
hydroxyde de nickel	nocif (1)	pas d'info (1)	≥ 25 %
carbonate de nickel	nocif (1)	pas d'info (1)	≥ 25 %
chlorure de nickel	pas d'information (1)		- -
tétrafluoroborate de nickel	très toxique (3)	pas d'info (3)	- -
nitrate de nickel	pas d'information (1)		- -
sulfure de nickel (II)	toxique (1) (2)	R49 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,1 %</b>
sous-sulfure de nickel	toxique (1)	pas d'info (1)	≥ 3 %
sulfate de nickel	nocif (1) (2)	R22 (2) R40 (2)	≥ 25 % ≥ <b>0,1 %</b>
tellure de nickel	pas d'information (3)		- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>plomb et composés du plomb</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
composés du plomb purs	repro. cat. 1 (1) repro. cat. 3 (1) nocif (1)	R61 (1) R62 (1) R63 (2) R20/22 (1) (2)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 5 % ≥ 5 % ≥ 25 %
plomb	repro. cat. 1 (1) repro. cat. 3 (1) nocif (1)	R61 (1) R62 (1) R63 (2) R20/22 (1) (2)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 5 % ≥ 5 % ≥ 25 %
monoxyde de plomb	toxique (1) (2)	R61 (1) (2) R62 (1) (2) R20/22 (1) (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 5 % ≥ 25 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH

<b>plomb et composés du plomb (suite)</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil <sup>(*)</sup></b>
dioxyde de plomb	toxique (2)	R61 (2) R20/22 (2) R62 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 25 % ≥ 5 %
tétraoxyde de plomb	toxique (2)	R61 (2) R62 (2) R20/22 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 5 % ≥ 25 %
hexafluorosilicate de plomb (II)	pas d'information (1)		- -
tétrachlorure de plomb	très toxique (3)	pas d'info (3)	- -
tétrafluoroborate de plomb	pas d'information (3)		- -
azoture de plomb (II)	pas d'information (1)		- -
chlorure de plomb	pas d'information (2)		- -
sulfure de plomb	pas d'information (1)		- -
chromate de plomb	toxique (1)(2) carc cat3 (1) repro cat1 (1) repro cat2 (1) nocif (2)	R40 (1) (2) R61 (1) (2) R62 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 1 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 25 % ≥ 5 %
arsénate de plomb anhydre	toxique (2)	R23/25 (2) R61 (2) R62 (2) R45 (2)	≥ 3 % ≥ 0,5 % ≥ 5 % ≥ <b>0,1 %</b>
arsénite de plomb (II)	toxique (2)	R23/25 (2)	≥ <b>3 %</b>
sulfate de plomb	pas d'information (1)		- -
nitrate de plomb	toxique (2)	R61 (2) R20/22 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 25 %
carbonate de plomb	toxique (2)	R61 (2) R20/22 (2) R62 (2)	≥ 3 % ≥ <b>0,5 %</b> ≥ 25 % ≥ 5 %
bis-orthophosphate de triplomb	pas d'information (1)		- -
jaune de sulfochromate de plomb	repro1 cat1 (1) repro1 cat3 (1) carc.3 (1)	R61 (1) R62 (1) R40 (1)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 1 % ≥ 1 %
rouge de chromate, molybdate et sulfate de Pb	repro1 cat1 (1) repro1 cat3 (1) carc.3 (1)	R61 (1) R62 (1) R40 (1)	≥ <b>0,5 %</b> ≥ 1 % ≥ 1 %
hydrogéoarsénate de plomb	repro1 cat1 (1) repro1 cat3 (1) carc.1 (1) toxique (1)	R61 (1) R62 (1) R45 (1) R23/25 (1)	≥ 0,5 % ≥ 1 % ≥ <b>0,1 %</b> ≥ 3 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

Les composés organiques du plomb (plomb tétraéthyle, plomb tétraméthyle et acétate de plomb) n'ont pas été traités ici car ils peuvent ne pas être considérés comme issus des procédés de la chimie minérale.

<b>sélénium et composés du sélénium</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
sélénium	toxique (1) (2)	R23/25 (1) (2)	≥ 3 %
dioxyde de sélénium	toxique (1)	R23/25 (1)	≥ 3 %
trioxyde de sélénium	toxique (1) (2)	R23/25 (1) (2)	≥ 3 %
oxychlorure de sélénium	toxique (1) (2)	R23/25 (1) (2)	≥ 3 %
acide sélénieux	toxique (1)	R23/25 (1)	≥ 3 %
sélénite de sodium	toxique (1) (2)	R23/25 (1) (2)	≥ 3 %
séléniate de sodium	toxique (1)	R23/25 (1)	≥ 3 %
sulfure de sélénium	toxique (1)	R23/25 (1)	≥ 3 %
hexafluorure de sélénium	toxique (1) (2)	R23/25 (1) (2)	≥ 3 %
sulfoséléniure de cadmium	pas d'information (2)		- -
tétrachlorure de sélénium	pas d'information (3)		- -
triséléniure d'arsenic	très toxique (3)	pas d'info (3)	- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (3) source CSST

<b>tellure et composés du tellure</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
tellure	pas d'information (2)		- -
tétrachlorure de tellure	pas d'information (3)		- -
tellure de nickel	pas d'information (3)		- -
tellurite de sodium	pas d'information (3)		- -
tellurite de potassium	pas d'information (3)		- -
tellurate d'ammonium	pas d'information (3)		- -
tellure de vanadium	pas d'information (3)		- -
tellure de bismuth dopé en sélénium	pas d'information (3)		- -
tellure de bismuth	inflammable (3)	pas d'info (3)	- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(2) source NIOSH (3) source CSST

<b>thallium et composés du thallium</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
thallium	pas d'information (3)		- -
carbonate de thallium	très toxique (2)		≥ 0,1 %
sulfate de thallium	très toxique (2)		≥ 0,1 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(2) source NIOSH (3) source CSST

### 6.3 Etape 3 : restriction de la famille de substances

- Cas des cyanures

Pour restreindre le nombre de cyanures à analyser aux cyanures effectivement potentiellement présents dans les déchets de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques des procédés de la chimie minérale, il serait nécessaire d'approfondir les connaissances de ce type de déchets. La réalisation d'une étude exhaustive des procédés concernés à même de générer des cyanures associée à la caractérisation des types de cyanures (voire aux concentrations effectivement présentes) pourrait permettre de limiter le nombre de cas où le passage par l'analyse chimique est indispensable.

Si l'étude documentaire du déchet le permet, c'est à dire lorsque les procédés desquels il provient n'utilisent pas ni ne génèrent de cyanures, l'analyse chimique devrait pouvoir être évitée.

Actuellement, l'analyse globale des cyanures présents dans le déchet, sans spéciation, nous semble être la solution technique la moins onéreuse. La conversion des concentrations en substances (composés du cyanure mentionnés dans le tableau P13) en concentrations en cyanure, permettra la comparaison directe avec celle mesurée dans le déchet. Si la connaissance du déchet est suffisante, la même démarche peut être suivie en convertissant directement la concentration en cyanures mesurée en concentration en composés dont la présence dans le déchet est connue, pour comparaison au seuil correspondant dans le décret 2002-540 relatif à la classification des déchets.

composés du cyanure	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g CN / kg déchet
cyanure d'hydrogène	H CN	27,0	≥ 0,1 %	1 g HCN/kg	1,00 g /kg
cyanure de sodium	Na CN	49,0	≥ 0,1 %	1 g NaCN/kg	0,53 g /kg
cyanure de potassium	K CN	65,0	≥ 0,1 %	1 g KCN/kg	0,40 g /kg
cyanure d'iode	CN I	152,9	≥ 0,1 %	1 g CNI/kg	0,17 g /kg
cyanure de cadmium	CN Cd		- -	- -	- -
chlorure cyanurique	C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	184,4	≥ 20 %	200 g C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> /kg	84,6 g /kg
hexacyanoferrate (III) de K	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	329,3	- -	- -	- -
hexacyanoferrate (IV) de K	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], 3H <sub>2</sub> O	422,4	- -	- -	- -

- **Cas des métaux lourds**

Pour restreindre le nombre de sels de métaux à analyser aux sels effectivement potentiellement présents dans les déchets de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques des procédés de la chimie minérale, il serait nécessaire d'approfondir les connaissances de ce type de déchets.

L'ampleur du nombre de secteurs industriels concernés et de la diversité des types d'activités est telle qu'une étude exhaustive des procédés concernés à même de générer des sels de métaux lourds associée à leur caractérisation (voire aux concentrations effectivement présentes dans chaque déchet) semble irréalisable, en tous cas dans le cadre de cette étude.

Si l'étude documentaire du déchet le permet, c'est à dire lorsque les procédés desquels il provient utilisent ou génèrent un nombre restreint de sels métalliques, l'analyse chimique devrait pouvoir être limitée à ces seuls composés.

La forme chimique sous laquelle se trouve le métal détermine sa toxicité, donc sa dangerosité et le seuil qui lui est associé.

Il est important de préciser ici que, bien que ce ne soit pas clairement défini dans la réglementation, chaque seuil est exprimé en pourcentage (de poids) non pas de l'ion métal mais du sel tel qu'il est défini comme entité spécifique par ses références (numéro CAS...).

Pour chaque métal, l'analyse après digestion des métaux présents dans le déchet, sans spéciation, nous semble, là encore, être la solution technique la moins onéreuse. Une conversion de la concentration en métal mesurée dans le déchet en "équivalent sel" pour le sel dont la masse molaire est la plus faible et le seuil le plus faible (0,1%) permet d'obtenir la concentration en sel maximale dans le déchet, et la plus pénalisante. Si la connaissance du déchet est suffisante, la même démarche peut être suivie en convertissant la concentration en métal mesurée en concentration en sels définis, et comparés aux seuils du décret 2002-540.

La concentration en chaque sel de métaux lourds des déchets solides peut aussi être quantifiée par spectroscopie et permettre leur spéciation.

Pour établir ces tableaux, dans le cas des substances présentant plusieurs types de dangers différents, nous avons conservé le seuil le plus pénalisant.

antimoine et composés de l'antimoine	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Sb / kg déchet
antimoine	Sb	121,7	≥ 3 %	30 g Sb/kg	30,0 g Sb/kg
trioxyde de diantimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	291,5	≥ 1 %	10 g Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /kg	8,4 g Sb/kg
trichlorure d'antimoine	Sb Cl <sub>3</sub>	228,1	≥ 5 %	50 g Sb Cl <sub>3</sub> /kg	26,7 g Sb/kg
trifluorure d'antimoine	SbF <sub>3</sub>	178,7	- -	- -	- -
tribromure d'antimoine	Sb Br <sub>3</sub>	361,5	- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés de l'antimoine, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le trioxyde de diantimoine.

arsenic et composés de l'arsenic	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g As / kg déchet
arsenic	As	74,9	≥ 3 %	30 g / kg	30,00 g As/kg
trichlorure d'arsenic	As Cl <sub>3</sub>	229,8	≥ 3 %	30 g / kg	9,78 g As/kg
arsénite de sodium	Na As O <sub>2</sub>	129,9	- -	- -	- -
arsénite de potassium	K As <sub>2</sub> H O <sub>4</sub>	254,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,59 g As/kg
arsénite de plomb	As <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Pb	421,0	≥ 3 %	30 g / kg	10,68 g As/kg
arsénite de cuivre	Cu H As O <sub>3</sub>	187,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,40 g As/kg
pentoxyde de diarsenic	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	229,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,65 g As/kg
arséniate de calcium	Ca <sub>3</sub> (As O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	398,1	- -	- -	- -
trioxyde de diarsenic	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,76 g As/kg
arsénate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	347,1	≥ 0,1%	1 g / kg	0,22 g As/kg
orthoarséniate de cuivre	As <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>12</sub>	540,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,28 g As/kg
trisulfure d'arsenic	- -	- -	- -	- -	- -
triséléniure d'arsenic	- -	- -	- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés de l'arsenic, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est l'arsénate de plomb anhydre.

cadmium et composés du cadmium	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Cd / kg déchet
cadmium	Cd	112,4	≥ 3 %	30 g / kg	30,00 g Cd/kg
oxyde de cadmium	Cd O	128,4	≥ 0,1%	1 g / kg	0,87 g Cd/kg
formiate de cadmium			- -	- -	- -
cyanure de cadmium			- -	- -	- -
hexafluorosilicate de Cd			- -	- -	- -
fluorure de cadmium			- -	- -	- -
iodure de cadmium			- -	- -	- -
chlorure de cadmium	Cd Cl <sub>2</sub>	183,3	≥ 0,1%	1 g / kg	0,61 g Cd/kg

<b>cadmium</b>				<b>seuil exprimé en :</b>
----------------	--	--	--	---------------------------

<b>et composés du cadmium (suite)</b>	<b>formule chimique</b>	<b>masse molaire</b>	<b>seuil</b>	<b>g substance / kg déchet</b>	<b>g Cd / kg déchet</b>
nitrate de cadmium			- -	- -	- -
sulfoséléniure de cadmium			- -	- -	- -
sulfate de Cd anhydre	Cd SO <sub>4</sub>	208,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,54 g Cd/kg
sulfate de Cd hydraté	3 Cd SO <sub>4</sub> , 8 H <sub>2</sub> O	769,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,15 g Cd/kg
sulfure de cadmium	Cd S	144,5	≥ 1 %	10 g / kg	7,78 g Cd/kg

Conclusion : pour cette liste de composés du cadmium, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le sulfate de cadmium hydraté.

<b>composés du chrome VI</b>	<b>formule chimique</b>	<b>masse molaire</b>	<b>seuil</b>	<b>seuil exprimé en :</b>	
				<b>g substance / kg déchet</b>	<b>g Cr / kg déchet</b>
trioxyde de chrome	Cr O <sub>3</sub>	100,0	≥ 0,1%	1 g / kg	0,52 g Cr/kg
chromate de Na, anhydre	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	162,0	≥ 0,1%	1 g / kg	0,32 g Cr/kg
chromate de Na, hydraté	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O	342,1	≥ 0,1%	1 g / kg	0,15 g Cr/kg
chromate de potassium	K <sub>2</sub> Cr O <sub>4</sub>	194,2	≥10 %	100 g / kg	26,78 g Cr/kg
dichromate de Na anhydre	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	262,0	≥ 0,1%	1 g / kg	0,40 g Cr/kg
dichromate de Na hydraté	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	298,0	≥ 0,1%	1 g / kg	0,35 g Cr/kg
dichromate de potassium	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	294,2	≥ 0,1%	1 g / kg	0,35 g Cr/kg
dichromate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	252,1	≥ 0,1%	1 g / kg	0,41 g Cr/kg
jaune de sulfochromate Pb			≥ 0,5%	5 g / kg	- -
rouge de chromate, de molybdate et sulfate de Pb			≥ 0,5%	5 g / kg	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du chrome VI, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le chromate de sodium hydraté.

<b>composés du cuivre</b>	<b>formule chimique</b>	<b>masse molair e</b>	<b>seuil</b>	<b>seuil exprimé en :</b>	
				<b>g substance / kg déchet</b>	<b>g Cu / kg déchet</b>
oxyde de cuivre	Cu <sub>2</sub> O	143,1	≥25 %	250 g / kg	221,87 g Cu/kg
orthoarséniate de cuivre	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 4H <sub>2</sub> O	540,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,35 g Cu/kg
arsénite de cuivre	Cu As HO <sub>3</sub>	187,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,34 g Cu/kg
sulfate de cuivre anhydre	Cu SO <sub>4</sub>	159,6	≥20 %	200 g / kg	79,57 g Cu/kg
sulfate de cuivre hydraté	Cu SO <sub>4</sub> , 5 H <sub>2</sub> O	249,7	≥20 %	200 g / kg	50,86 g Cu/kg

Conclusion : pour cette liste de composés du cuivre, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est l'arsénite de cuivre.

composés de l'étain	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Sn / kg déchet
monoxyde d'étain	Sn O	134,7	- -	- -	- -
chlorure d'étain hydraté	Sn Cl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	225,6	≥ 1 %	10 g / kg	5,26 g Sn/kg
difluorure d'étain	Sn F <sub>2</sub>	156,7	- -	- -	- -
dichlorure d'étain	Sn Cl <sub>2</sub>	189,6	≥ 1 %	10 g / kg	6,26 g Sn/kg
oxyde d'étain	Sn O <sub>2</sub>	150,7	- -	- -	- -
tétrachlorure d'étain	Sn Cl <sub>4</sub>	260,5	≥ 5 %	50 g / kg	22,78 g Sn/kg
oxyde de di-n-butylétain	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> O Sn	248,9	- -	- -	- -
oxyde de bis(tributylétain)	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>6</sub> O Sn	596,1	≥ 3 %	30 g / kg	5,97 g Sn/kg

Conclusion : pour cette liste de composés de l'étain, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le chlorure d'étain hydraté.

mercure et composés du mercure	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Hg / kg déchet
mercure	Hg	200,6	≥ 3 %	30 g / kg	30,0 g Hg/kg
dichlorure de mercure	Hg Cl <sub>2</sub>	271,5	≥ 0,1%	1 g / kg	0,74 g Hg/kg
dichlorure de dimercure	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	472,1	≥20 %	200 g / kg	169,96 g Hg/kg
fulminate de mercure	Hg (ONC) <sub>2</sub>	284,6	≥ 0,1%	1 g / kg	0,70 g Hg/kg
oxycyanure de mercure			≥ 0,1%	1 g / kg	
oxyde mercurique	Hg O	216,6	≥ 0,1%	1 g / kg	0,93 g Hg/kg
sulfure mercurique	Hg S	232,7	- -	- -	- -
nitrate mercurique	Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	324,7	≥ 0,1%	1 g / kg	0,62 g Hg/kg
sulfate mercurique	Hg SO <sub>4</sub>	296,7	≥ 0,1%	1 g / kg	0,68 g Hg/kg
thiocyanate mercurique			- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du mercure, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le nitrate mercurique.

composés du nickel	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Ni / kg déchet
monoxyde de nickel	Ni O	74,7	≥ 0,1%	1 g / kg	0,79 g Ni/kg
dioxyde de nickel	Ni O <sub>2</sub>	90,7	≥ 3 %	30 g / kg	19,41 g Ni/kg
trioxyde de nickel	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	165,4	≥ 3 %	30 g / kg	21,29 g Ni/kg
hydroxyde de nickel	Ni (OH) <sub>2</sub>	92,7	≥25 %	250 g / kg	158,30 g Ni/kg
carbonate de nickel	Ni CO <sub>3</sub>	118,7	≥25 %	250 g / kg	123,63 g Ni/kg
chlorure de nickel	Ni Cl <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	237,7	- -	- -	- -
tétrafluoroborate de nickel			- -	- -	- -
nitrate de nickel	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	290,8	- -	- -	- -
sulfure de nickel (II)	Ni S	90,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,65 g Ni/kg
sous-sulfure de nickel	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	240,2	≥ 3 %	30 g / kg	21,99 g Ni/kg
sulfate de nickel anhydre	Ni SO <sub>4</sub> ,	154,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,38 g Ni/kg
sulfate de nickel hydraté	Ni SO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	262,8	≥ 0,1%	1 g / kg	0,22 g Ni/kg
tellure de nickel			- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du nickel, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le sulfate de nickel hydraté.



plomb et composés du plomb	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Pb / kg déchet
plomb	Pb	207,2	≥ 5%	50 g / kg	50,00 g Pb/kg
monoxyde de plomb	Pb O	223,2	≥ 0,5%	5 g / kg	4,64 g Pb/kg
dioxyde de plomb	Pb O <sub>2</sub>	239,2	≥ 0,5%	5 g / kg	4,33 g Pb/kg
tétraoxyde de plomb	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	685,6	≥ 0,5%	5 g / kg	4,53 g Pb/kg
hexafluorosilicate de Pb			- -	- -	- -
tétrachlorure de plomb			- -	- -	- -
tétrafluoroborate de plomb			- -	- -	- -
azoture de plomb			- -	- -	- -
chlorure de plomb	Pb Cl <sub>2</sub>	278,1	- -	- -	- -
sulfure de plomb	Pb S	239,3	- -	- -	- -
chromate de plomb	Pb CrO <sub>4</sub>	232,2	≥ 0,5%	5 g / kg	4,46 g Pb/kg
arsénate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	247,1	≥ 0,1%	1 g / kg	0,84 g Pb/kg
arsénite de plomb	Pb (As O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	421,0	≥ 3 %	30 g / kg	14,76 g Pb/kg
sulfate de plomb	Pb SO <sub>4</sub>	303,3	- -	- -	- -
nitrate de plomb	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	331,2	≥ 0,5%	5 g / kg	3,12 g Pb/kg
carbonate de plomb	Pb CO <sub>3</sub>	267,2	≥ 0,5%	5 g / kg	3,88 g Pb/kg
bis-orthophosphate de triPb			- -	- -	- -
jaune de sulfochromate Pb			≥ 0,5%	5 g / kg	- -
rouge de chromate, de molybdate et sulfate de Pb			≥ 0,5%	5 g / kg	- -
hydrogéoarsénate de Pb			≥ 0,1%	1 g / kg	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du plomb, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est l'arsénate de plomb anhydre.

sélénium et composés du sélénium	formule chimique	masse molaire	seuil	seuil exprimé en :	
				g substance / kg déchet	g Se / kg déchet
sélénium	Se	79,0	≥ 3 %	30 g / kg	30,00 g Se/kg
dioxyde de sélénium	Se O <sub>2</sub>	110,9	≥ 3 %	30 g / kg	21,37 g Se/kg
trioxyde de sélénium	Se O <sub>3</sub>	126,9	≥ 3 %	30 g / kg	18,68 g Se/kg
oxychlorure de sélénium	Se O Cl <sub>2</sub>	165,9	≥ 3 %	30 g / kg	14,28 g Se/kg
acide sélénieux	H <sub>2</sub> Se O <sub>3</sub>	129,0	≥ 3 %	30 g / kg	18,37 g Se/kg
sélénite de sodium	Na <sub>2</sub> Se O <sub>3</sub>	172,9	≥ 3 %	30 g / kg	13,71 g Se/kg
séléniate de sodium	Na <sub>2</sub> Se O <sub>4</sub>	188,9	≥ 3 %	30 g / kg	12,55 g Se/kg
sulfure de sélénium		- -	≥ 3 %	30 g / kg	- -
hexafluorure de sélénium		- -	≥ 3 %	30 g / kg	- -
sulfoséléniure de cadmium			- -	- -	- -
tétrachlorure de sélénium			- -	- -	- -
triséléniure d'arsenic			- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du sélénium, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le séléniate de sodium.

				seuil exprimé en :

<b>tellure et composés du tellure</b>	<b>formule chimique</b>	<b>masse molaire</b>	<b>seuil</b>	<b>g substance / kg déchet</b>	<b>g Te / kg déchet</b>
tellure	Te	127,6	- -	- -	- -
tétrachlorure de tellure		- -	- -	- -	- -
tellurure de nickel		- -	- -	- -	- -
tellurite de sodium		- -	- -	- -	- -
tellurite de potassium		- -	- -	- -	- -
tellurate d'ammonium		- -	- -	- -	- -
tellure de vanadium		- -	- -	- -	- -
tellure de Bi dopé en Se		- -	- -	- -	- -
tellure de bismuth		- -	- -	- -	- -

Conclusion : pour cette liste de composés du tellure, faute d'informations complémentaires, nous ne sommes pas en mesure de déterminer quel est le plus pénalisant.

<b>thallium et composés du thallium</b>	<b>formule chimique</b>	<b>masse molaire</b>	<b>seuil</b>	<b>seuil exprimé en :</b>	
				<b>g substance / kg déchet</b>	<b>g Tl / kg déchet</b>
thallium	Tl	204,4	- -	- -	- -
carbonate de thallium	Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	468,8	≥ 0,1 %	1 g / kg	0,87 g Tl/kg
sulfate de thallium	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	504,8	≥ 0,1 %	1 g / kg	0,81 g Tl/kg

Conclusion : pour cette liste de composés du thallium, sous réserve d'informations complémentaires, le plus pénalisant est le sulfate de thallium.

#### **6.4 Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition**

- **Cas des cyanures**

Les méthodes analytiques vont différer selon que les déchets sont des sels solides ou en solution.

Actuellement, l'analyse globale des cyanures présents dans le déchet, sans spéciation, nous semble être la seule solution technique.

A notre connaissance, il n'existe pas de méthode de dosage imposée par la réglementation pour le dosage des cyanures dans les déchets. Toutefois un texte de référence cite des méthodes particulières, pour un déchet solide (après lixiviation)

- le document "Critères et méthodes d'évaluation de l'écotoxicité des déchets" – MATE, janvier 1998 préconise d'utiliser, les méthodes ISO 6 703/2, ISO/CD 14 403 et NF T90-108 (cyanures libres). Cette méthode est habituellement utilisée par les laboratoires d'analyses.
- le document "Déontologie de la métrologie en environnement", étude RE.CO.R.D. n°93-103 recommande également ces mêmes normes d'analyses, avec une méthode de préparation des échantillons (page 194)

Pour un déchet liquide, il est possible de doser directement :

- les cyanures libres avec la norme NF T90-108
- les cyanures totaux avec la norme NF T90-107

Un travail de veille scientifique reste à réaliser pour faire l'inventaire des méthodes d'analyses existantes pour doser les cyanures directement sur les déchets solides, et de veille réglementaire pour rechercher si des méthodes d'analyses sont préconisées pour ces dosages. De même, il serait intéressant de consulter des experts pour définir les possibilités de spéciation des cyanures (à quelles concentrations et dans quels types de matrices).

- **Cas des métaux lourds**

Les méthodes analytiques vont différer selon que les déchets sont des sels solides ou en solution.

Pour un déchet solide, la spéciation des sels de métaux est techniquement faisable par diffraction aux rayons X si les teneurs sont suffisantes et si les étalons existent dans la base de donnée utilisée.

Pour les déchets liquides et solides, l'analyse des métaux totaux après une minéralisation appropriée est réalisée suivant plusieurs méthodes, en fonction du métal et de la sensibilité recherchée.

- le chrome VI est dosé selon la norme NF T90-043
- le mercure est minéralisé et dosé selon la norme XP T 90-113-2 (spectrométrie d'absorption atomique sans flamme)
- les métaux (Sb, As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Se, Sn, Te, Tl) sont dosés par spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique selon la norme NF EN ISO 11 855
- les métaux à composés volatils (As, Se) peuvent être dosés après minéralisation en réacteur fermé et formation d'hydrures

Cas de l'arsenic :

Pour un déchet solide :

- l'arsenic trivalent peut être dosé spécifiquement après stripage acide de  $AsCl_3$

Pour un déchet liquide :

- l'arsenic trivalent peut être dosé spécifiquement après avoir été complexé et extrait (voir étude RE.CO.R.D. Aspyren en cours)

Il est important de noter que si des particules de métal sont présentes dans le déchet, elles seront minéralisées et dosées avec les sels, sans que leur part puisse être estimée dans le résultat final, or les métaux en tant que tels ne sont pas concernés par la condition qui ne porte que sur leurs sels et solutions d'oxydes, et qui, pour certains, ne sont pas considérés comme présentant un danger (par exemple le nickel ou le cuivre).

Dans le cadre de cette étude, le recueil des informations pour les étapes 1 à 3 du travail pour les métaux lourds et les cyanures ayant nécessité plus de journées que celles initialement affectées à cette partie de l'étude, il n'a pas été possible d'approfondir l'aspect analytique (principes des méthodes domaines d'application, rendements, interférences, minéralisations / extractions, évaluation des méthodes rapides de dosages pour des vérifications de routine...). Cela sera réalisé pour les groupements qui seront retenus pour la phase expérimentale de l'étude.

Si les métaux lourds totaux ont été dosés sans spéciation, et sous réserve de l'absence de substances dont les formules chimiques et la nature du danger diminueraient les concentrations seuils obtenues plus haut, en appliquant le principe de précaution, les seuils proposés sont les plus faibles (c'est à dire

prennent en compte la formule la plus pénalisante). On peut donc considérer qu'au-dessus des concentrations suivantes (exprimées en gramme de métal par kilo de déchet) les déchets doivent être considérés comme dangereux :

élément	sels de métaux lourds les plus pénalisants	formule chimique	concentration seuil g métal / kg déchet
Sb	trioxyde de diantimoine	$Sb_2 O_3$	8,40 g Sb / kg
As	arsénate de plomb anhydre	$Pb H As O_4$	0,22 g As / kg
Cd	sulfate de Cd hydraté	$3 Cd SO_4 , 8 H_2O$	0,15 g Cd / kg
Cr	chromate de Na, hydraté	$Na_2CrO_4, 10 H_2O$	0,15 g Cr / kg
Cu	arsénite de cuivre	$Cu As HO_3$	0,34 g Cu / kg
Sn	chlorure d'étain hydraté	$Sn Cl_2, 2 H_2O$	5,26 g Sn / kg
Hg	nitrate mercurique	$Hg (NO_3)_2$	0,62 g Hg / kg
Ni	sulfate de nickel hydraté	$Ni SO_4, 6 H_2O$	0,22 g Ni / kg
Pb	arsénate de plomb anhydre	$Pb H As O_4$	0,84 g Pb / kg
Se	séléniate de sodium	$Na_2 Se O_4$	12,55 g Se / kg
Te	tellure	pas d'informations	- - g Te / kg
Tl	sulfate de thallium	$Tl_2 SO_4$	0,81 g Tl / kg

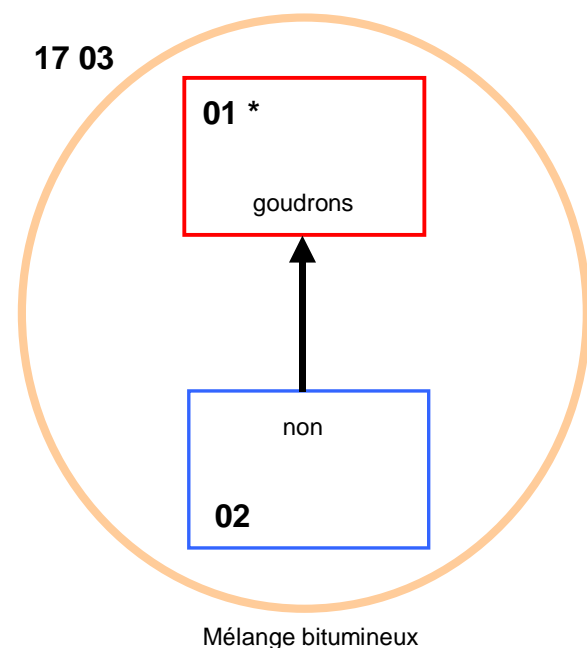
## 7 Application de la méthodologie au groupement G3 : 17 03 01\* et 17 03 02

**Rappel de la justification de la proposition :** Comment fait-on pour savoir si l'on a ou non intégré des goudrons dans un enrobé routier (sachant que cela se pratique toujours en France) ?

Argument pour le retenir : possibilité d'application d'une méthode mise au point par l'INERIS présentée dans un rapport intitulé "LE GOUDRON DANS LES DECHETS DU RESEAU ROUTIER" réalisé à la demande du MATE en décembre 2001. Nous présenterons ci-après des extraits de ce rapport en ce qui concerne l'état de l'art de l'utilisation du goudron dans le TP et les techniques analytiques recommandées.

17	Déchets de construction et de démolition (y compris déblais provenant de sites contaminés)
17 03	Mélanges bitumineux, goudron et produits goudronnés
17 03 01*	mélanges bitumineux <b>contenant du goudron</b>
17 03 02	mélanges bitumineux autres que ceux visés à la rubrique 17 03 01

### 7.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions



La condition porte sur le contenu du déchet qui est qualifié de dangereux s'il contient des "goudrons" en quantités telles que la présence de ces substances rend le déchet dangereux.

Le *goudron de houille* ou *coaltar* est obtenu par pyrolyse de la houille à des températures allant de 400°C à 1 200°C. Les goudrons bruts obtenus renferment des huiles dites légères (2-8%), des huiles lourdes (5-10%), de la créosote (30-50%) et enfin, après la séparation par distillation fractionnée de ces derniers, le résidu appelé *brai* (20-60%). Les huiles et la créosote, après des purifications supplémentaires, soit par des moyens chimiques, soit par de nouvelles distillations, donnent des composés aromatiques, tels que :

des *phénols* (employés pour la fabrication de produits pharmaceutiques, d'explosifs, de colorants, etc.), des *bases pyridiques* (en particulier la pyridine employée pour la synthèse de vitamines, de sulfamides, etc.), des *anthracènes* (explosifs et colorants) et enfin des *naphtalènes* (résines glycérophthaliques et des polyesters). Le brai est employé comme liant (dans les revêtements routiers ou dans la fabrication d'électrodes pour l'électrolyse industrielle). Grâce à ses propriétés d'étanchéité, il entre dans la formation de liquides ou de résines pour la protection des ouvrages (bâtiments, etc.).

**7.2 Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G3 : utilisation des goudrons en technique routière et gestion des déchets**

**Évolution de l'utilisation des liants hydrocarbonés (goudron/bitume) en technique routière :**

Jusqu'à la seconde guerre mondiale, le goudron est resté majoritaire.

**Tableau 1 : Consommations de goudron en technique routière [USIRF, 2001]**

Année	Nombre d'auto-mobilistes	Longueur de routes revêtues (km)	Consommation (routière) de liants	
			Goudron (t)	Bitume (t)
1894	200	-		
1895	500	-		
1897	1 200	-		
1900	3 000	-		
1905	21 000	-		
1910	54 000	-		
1914	108 000	-	3 000	
1918	95 000	-	2 000	
1919	160 000	340	25 000	
1924	503 000	11 000	80 000	3 000
1928	1 150 000	23 000	120 000	80 000
1939	2 000 000	350 000	650 000	250 000
1946	1 500 000	350 000	600 000	285 000

Après la Seconde Guerre Mondiale, la tendance se renverse : la montée en puissance de l'industrie pétrolière, la substitution du gaz naturel au gaz d'éclairage issu de la distillation de la houille entraînent le développement de la consommation du bitume et le déclin inexorable du goudron.

Dans les années 70, la technique des couches de roulement des chaussées évolue : on assiste au développement des bitumes-goudrons et la mise au pont du bitume-brai pour l'enrobage (syndicat Professionnel de l'Industrie des Dérivés de la houille). L'importation de bitume s'impose tandis que le goudron des cokeries sert surtout à la fabrication d'électrodes en carbone. Depuis les années 80, certains polymères sont employés comme liants routiers (le premier goudron-vinyle date de 1966).

Depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, le goudron a été systématiquement utilisé quel que soit le type de chaussée en France. Ses caractéristiques techniques (adhésivité, cohésion, viscoélasticité) et ses propriétés anti-kérosène et de résistance aux solvants lui ont assuré un succès prolongé jusqu'à aujourd'hui.

Le goudron était préféré plus généralement en brai dans les enrobés de voies à fort trafic (routes nationales et départementales), et comme liant dans les enduits superficiels pour les revêtements anti-poussières et étanches des autres voies (routes départementales, communales, vicinales, les voies traversant les communes et les chemins privés, agricoles ou forestiers). Cet énoncé n'a cependant pas valeur de principe immuable, les pratiques, l'importance de la circulation et les priorités du développement routier évoluant.

Il n'existe aucun historique sur la création et l'entretien des infrastructures routières : aucun suivi des travaux et encore moins des procédés et matériaux utilisés. Il n'y a aucune traçabilité effective autre que la mémoire des techniciens de l'époque.

D'anciennes brochures informatives de fabricants (la plus récente détenue date des années 1980) décrivent des produits à base de goudron :

- brai mou comme protection anti-kérosène pour enrobés bitumineux ;
- brai pour imprégnation des revêtements (jusqu'à 50% du poids) ;
- goudron pour étanchéité des macadams à l'eau ou traité ;
- goudron comme enduit superficiel.

Par ailleurs, certains professionnels ont confirmé l'utilisation ancienne de formules d'enrobés contenant jusqu'à 20% de goudron, d'autres contenant 18% de brai de goudron, ou encore des enduits au liant bitumineux mélangé jusqu'à 40% de goudron en pulvérisation de goudron en pulvérisation de 1,5 à 1,7 kg de liant au m<sup>2</sup> avant le gravillonnage.

Le goudron possède des propriétés de résistance aux solvants pétroliers (carburants et huiles). Il s'impose ainsi dans les revêtements de sites particuliers :

- les parkings et voies d'accès d'avions des aéroports, aérodromes et des bases aéronavales et militaires ;
- les gares de fret des aéroports ;
- les parkings d'engins agricoles ou de poids lourds ;
- les gares routières ;
- les aires de stations-service ;
- les revêtements de sols industriels, en particulier des sites pétrochimiques ;
- les parkings d'autoroutes ;
- divers parkings et voies d'accès d'ensembles d'habitations, de grandes surfaces commerciales, de restaurants, d'hôtelleries ou d'immeubles d'organismes internationaux, pour des raisons d'esthétique et d'entretien ;

A l'exemple d'un calcul réalisé en Suisse [HEGENER, 1999], une estimation grossière des quantités d'enrobés contenant du goudron peut être faite à partir des statistiques sur la consommation des liants à base de goudron fabriqués en France le tableau indique une consommation routière de liant à base de goudron de 1 480 000 tonnes entre 1914 et 1946. Cette quantité, transposée en terme de revêtement à base de goudron-bitume, d'imprégnation et d'enduits superficiels, représente une route d'une longueur de 33 300 kilomètres.

En ce qui concerne la réfection des routes en France, le ministère de l'Équipement a fourni le résultat des dernières campagnes d'évaluation de l'état des chaussées et ouvrages d'art. Ces résultats montrent notamment l'importance du volume des matériaux bitumineux contenant du goudron encore en place, qui apparaîtra au cours de la réfection approfondie de ces kilomètres de routes défectueuses.

La réfection commence par un rabotage (ou dégrappage) des couches de surface (maximum de 10 cm). Les matériaux qui en résultent sont : soit recyclés, soit mis en CET de classe III. Dans la phase de re-construction, des huiles de goudron peuvent être utilisées comme fluxant dans l'émulsion d'épandage, favorisant l'adhésion d'une nouvelle couche d'enrobé. Le "goudronnage" est une des techniques les plus employées pour la réfection des routes.

### **Devenir des déchets de construction routière :**

Jusqu'en 1975, l'entrepreneur responsable d'un chantier routier avait la charge de gérer les rebuts de construction routière en accord avec le maître d'ouvrage. Les matériaux contaminés par du goudron, une fois retirés du réseau routier, pouvaient être réutilisés sur des chemins publics (chemins forestiers) ou privés, réintégrés dans le chantier comme remblais de ré-accotement, ou encore déposés en décharge selon l'opportunité du moment.

Les pratiques d'élimination en cours actuellement dépendent encore de la bonne volonté des entrepreneurs et des moyens mis en oeuvre à proximité pour stocker ou valoriser les déchets routiers. Les déchets de démolition routière se retrouvent souvent en décharge assimilée de Classe III, ou attendent, sur une plate-forme de stockage temporaire, un concasseur mobile afin d'être recyclés comme granulats, souvent sans qu'aucun contrôle ne soit effectué sur leurs caractéristiques. Parfois, ils peuvent être également réutilisés immédiatement en remblais.

Des fabricants ajoutent des granulats bitumineux recyclés dans des enrobés neufs. Une partie de ces matériaux contenant du goudron a été ainsi diluée au cours du temps, ce qui explique que des revêtements récents puissent souvent contenir un certain pourcentage de goudron.

Les recherches bibliographiques effectuées montrent qu'avec le recyclage à chaud, de faibles teneurs en goudron peuvent déjà conduire à des émissions atmosphériques de HAP qui atteignent des valeurs supérieures à la limite d'exposition admissible (teneur en benzène < 3,25 mg/m<sup>3</sup> selon l'annexe III de la directive européenne 90/394/CEE du 28 juin 1990, modifiée par la directive 97/42/CE du 27 juin 1997). Il faut savoir que toute augmentation de 12 °C de la température de traitement des enrobés provoque un doublement des émissions de substances nocives [HUGENER, 1999].

GLET a également montré qu'une augmentation de 33 % en poids de liant ayant un taux de 0,05% de goudron peut élever la teneur en benzo[a]pyrène au seuil limite d'obligation d'inscription au code des produits dangereux en Allemagne (teneur en B[a]P > à 50 mg/kg) [GLET, 2000].

### **Conclusion :**

Le secteur des applications routières utilise :

- certaines huiles de fluxage qui entrent dans la composition des liants routiers, nécessaires à la fabrication des enrobés et des enduits superficiels pour la chaussée. Les grands types de liants contiennent des huiles carbochimiques dans les émulsions aqueuses (1%) et dans les liants anhydres, épandus à chaud (40%) ;

- le brai de houille qui se comporte en matériau thermoplastique, susceptible d'agglomérer des particules solides de manière à obtenir une pâte homogène entre 140°C et 160°C. Il entre également dans la composition des enrobés afin d'assurer une fonction de liant.

En France pour l'année 2000, la production de goudron pour les techniques routières est de 30 000 tonnes (contre 3 M t pour le bitume) et continue à diminuer.

Le goudron continue à être employé dans la formulation d'enrobés spéciaux pour ses qualités de résistance aux solvants pétroliers.

Théoriquement, il est possible de retrouver du goudron dans chaque route ou chemin emprunté : brai de houille dans la masse de l'enrobé, émulsion entre deux couches intermédiaires, ou encore enduit de revêtement.

L'entretien des routes entame très peu les volumes de goudron présents initialement dans les chaussées. Seuls les travaux d'assainissement atteignent la structure des enrobés. Ces derniers travaux sont programmés régulièrement mais en nombre limité.

Les déchets routiers ont souvent été réutilisés dans des travaux annexes au chantier principal de démolition (remblais, accotements, etc.). Les matériaux recyclés ajoutés au nouvel enrobé sont susceptibles de contenir du brai de houille issu d'applications antérieures. Les quantités d'HAP augmentent dans ce cas considérablement, par rapport à l'utilisation standard de bitume de pétrole neuf.

### ***7.3 Etape 3 : restriction de la famille de substance***

Le déchet routier se présente sous deux formes principales : le fraisat (résultat du rabotage) des surfaces bitumineuses et/ou le découpage sous forme de plaques d'enrobés.

La détermination de la présence de goudron dans ces déchets est primordiale pour des raisons de protection de la santé publique et de l'environnement. En effet, le goudron est composé de nombreux HAP (10 à 50 % en masse), qualifiés de cancérigènes.

L'impact sur l'environnement est tributaire de l'abrasion mécanique des revêtements superficiels (enduits de goudron), et du lessivage des goudrons pris dans la masse des enrobés et des liants à base de goudron, mêmes s'ils sont peu solubles dans l'eau.

Aucune recommandation n'est encore proposée en France pour déterminer les teneurs en HAP dans les déchets routiers : ni méthodes ni valeurs-guides.



Pour des raisons de Santé Publique, les enrobés actuels ne devraient plus contenir de goudron ou dans des conditions réglementaires spécifiques. Des recommandations internes circuleraient dans les entreprises de l'industrie routière française sur l'emploi modéré des composés du goudron : une teneur en HAP de 50 mg/kg serait de rigueur dans les liants hydrocarbonés fluxés.

Les goudrons bruts renferment des huiles dites légères (2-8%), des huiles lourdes (5-10%), de la créosote (30-50%) et enfin, après la séparation par distillation fractionnée de ces derniers, le résidu appelé brai (20-60%).

Le goudron de houille est un mélange complexe composé presque exclusivement de composés aromatiques (95%) [GLET, 2000]. Les principaux composants du goudron sont le naphthalène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène, l'acénaphthène, l'anthracène, le carbazole, la quinoléine, le phénol et quelques composés soufrés comme le thio-naphtène [GOSSELIN, 2000].

Le nombre total de constituants du goudron est estimé à 10 000, mais dans des proportions très variables ; seulement 400 d'entre eux ont été identifiés [TROSSET et al, 1978 ; McNEIL, 1983 in IARC, 1985]. Les teneurs moyennes des constituants principaux sont présentées dans le tableau suivant.

Teneurs moyennes des constituants principaux du goudron [GOSSELIN, 2000]			Danger	Etiquetage	Seuils(*)
Hydrocarbures :					
naphthalène	C 10 H 8	10,0 %	pas d'info (1) (2)	pas d'info (1) (2)	- -
phénanthrène	C 14 H 10	4,5 %	- -	- -	- -
fluoranthène	C 16 H 11	3,0 %	- -	- -	- -
acénaphthylène	C 12 H 8	2,5 %	- -	- -	- -
pyrène	C 16 H 10	2,0 %	- -	- -	- -
fluorène	C 13 H 10	1,8 %	- -	- -	- -
2-méthyl-naphtalène	C 11 H 10	1,5 %	pas d'info (1) (2)	pas d'info (1) (2)	- -
anthracène	C 14 H 10	1,3 %	pas d'info (1) (2)	pas d'info (1) (2)	- -
chrysène	C 18 H 12	1,0 %	carc. 2 (4) muta. 3 (4)	R 45 (4) R 40 (4)	≥ 0,1 % ≥ 1 %
indène	C 9 H 8	1,0 %	pas d'info (1) (2)	pas d'info (1) (2)	- -
Hétérocycles :					
dibenzofurane	C 12 H 8 O	1,3 %	- -	- -	- -
carbazole	C 12 H 9 N	0,9 %	- -	- -	- -
thionaphtène	C 8 H 6 S	0,3 %	- -	- -	- -
quinoléine	C 9 H 7 N	0,3 %	- -	- -	- -
indole	C 8 H 7 N	0,2 %	- -	- -	- -
Composés phénoliques :					
phénol	C 6 H 6 O	0,7 %	toxique (1) (2)	R 24/25 (1) (2) R 34 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 5 %
m-crésol	C 7 H 8 O	0,4 %	toxique (1) (2)	R 24/25 (1) (2) R 34 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 5 %
p-crésol	C 7 H 8 O	0,2 %	toxique (1) (2)	R 24/25 (1) (2) R 34 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 5 %
o-crésol	C 7 H 8 O	0,2 %	toxique (1) (2)	R 24/25 (1) (2) R 34 (1) (2)	≥ 3 % ≥ 5 %
diméthylphénols	C 8 H 10 O	0,4 %	- -	- -	- -

Nota : les pourcentages indiqués sont des pourcentages massiques

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS (2) source NIOSH (4) source : liste des substances CMR du MEDD

Pour une partie de ces composés, soit il n'existe pas de fiche INRS ou NIOSH (noté " - - "), soit ces fiches existent mais ne donnent pas d'information sur le danger des substances (noté "pas d'info").

Les HAP en tant que famille de composés, font partie des "constituants qui rendent les déchets dangereux" (directive n°91/689/CEE du 12 décembre 1991 relative aux déchets dangereux, annexe II – C43). Huit des HAP sont individuellement considérés comme des substances prioritaires (anthracène, fluoranthène, naphthalène, benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[g,h,i]perylène, benzo[k]fluoranthène, et indéno[1,2,3-cd]pyrène) par la décision n°2455/2001/CE du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau. Dans ce texte, le fluoranthène est considéré comme "indicateur d'autres HAP plus dangereux".

Par ailleurs nous avons extrait une liste plus complète de substances contenant des HAP ou générées par le traitement pyrolytique de la houille une liste plus complète des substances dangereuses fournie par le MEDD. Cette liste se trouve en annexe.

Nous avons fait figurer en début de tableau les 6 HAP couramment analysés (et faisant l'objet de seuils pour la potabilisation des eaux destinées à la consommation humaine décret du 20 décembre 2001) ainsi que les 10 autres extraits de la liste de l'US EPA. Il est à noter qu'à l'exception de ces 10 derniers (ainsi que du méthyl-2-fluoranthène et du méthyl-2-naphtalène) l'ensemble de ces substances est assorti a minima de la phrase de risque R45 (cancérogène catégorie 2) correspondant au seuil de **0,1%** selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets.

HAP (EPA) :	Danger	Etiquetage	Seuils(*)
benzo [a] pyrene; benzo [def] chrysene	carc. 2 (1) (4) muta. 2 (1) (4) repro. 2 (1) (4)	R 45 (1) (4) R 46 (1) (4) R 60/61 (1) (4)	≥ 0,1 % ≥ 0,1 % ≥ 0,5 %
benzo [a] anthracène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
benzo [e] acéphénanthrylène, benzo[b]fluoranthène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
benzo [k] fluoranthène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
dibenzo [a,h] anthracène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
chrysène	carc. 2 (4) muta. 3 (4)	R 45 (4) R 40 (4)	≥ 0,1 % ≥ 1 %
acénaphène	ces substances <u>ne sont pas</u> cités dans la "liste principale des substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction" de l'annexe I de la directive substances 67/548/CEE modifiée (correspondant en droit français à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994)		- -
acénaphthylène		- -	
anthracène		- -	
benzo[ghi]perylène		- -	
fluoranthène		- -	
fluorène		- -	
indéno [1,2,3,c,d] pyrène		- -	
naphtalène		- -	
phénanthrène		- -	
pyrène		- -	

autres HAP (liste complémentaire) :	Danger	Etiquetage	Seuils(*)
méthyl 2 fluoranthène	ces substances <u>ne sont pas</u> cités dans la "liste principale des substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction" de l'annexe I de la directive substances 67/548/CEE modifiée (correspondant en droit français à l'annexe I de l'arrêté du 20 avril 1994)		- -
méthyl 2 naphtalène		- -	
benzo [j] fluoranthène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
benzo [e] pyrène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
2-nitronaphtalène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %
5-nitroacénaphène	carc. 2 (4)	R 45 (4)	≥ 0,1 %

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS

(4) source : liste des substances CMR du MEDD

Le rapport de l'INERIS fournit une bonne synthèse bibliographique des différentes valeurs limites existantes dans les domaines des eaux, des sols et de la santé des travailleurs.

Il faut toutefois signaler que les VCI (valeurs de Constat d'Impact – p9 de l'annexe 5c du guide "gestion des sites (potentiellement) pollués" du 9 décembre 2002) propose des limites de contenu pour 8 HAP (parmi les 16) qui sont très variables d'un HAP à l'autre allant de quelques ppm à quelques %. Cela est dû au fait qu'ici la notion de sensibilité à l'exposition (mobilité dans l'environnement) a été prise en compte.

Comme notre étude porte sur le caractère dangereux « intrinsèque » au sens du décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets **nous proposons de retenir le seuil de 0,1% pour la somme des 16 HAP.**

#### 7.4 Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition

Du fait de la composition des goudrons (tableau page précédente), cette étude ne prend en compte que le potentiel polluant lié aux HAP, éléments majeurs de ces matériaux.

Parmi les 16 HAP de la liste de l'US EPA, l'acénaphthylène est généralement exclu pour des raisons analytiques (les 15 autres HAP étant détectés par fluorescence avec une bonne limite de détection ; tandis que l'acénaphthylène est détecté par spectrométrie UV avec moins bonne limite de détection).

Les méthodes de détection des HAP peuvent être classées en trois grandes familles :

- les méthodes rapides qualitatives,
- les méthodes semi-quantitatives,
- les méthodes quantitatives.

a) Les méthodes rapides de détermination de la présence de HAP sont les suivantes (cette liste n'est pas exhaustive) :

- Pulvérisation de PAK marker ;
- Méthode à la tache au toluène [GLORIE, 1998] ;
- Appareil TSE (Teerschnellerkennungs-Prüfgerät)[GLORIE, 1998] ;
- Méthode par sublimation [GLET, 2000] ;
- Chromatographie sur papier au toluène [GLORIE, 1998] ;
- Chromatographie sur papier au DMSO/DMSO<sup>1</sup> [GLORIE, 1998] ;
- Détection par photoluminescence [ADEME, 1999].

Les critères de sélection pour ces méthodes sont la facilité et la simplicité d'usage sur un site (chantier ou décharge), mais aussi la rapidité (délai court pour orienter les déchets à partir d'un chantier de démolition).

b) Les méthodes d'analyse semi-quantitative des fractions aromatiques sont :

- Chromatographie en couche mince (CCM) [GLORIE, 1998] ;
- Chromatographie sur gel perméable (GPC) [MEIRIS, 1973] ;
- Chromatographie à l'aide d'argile attapulgite [WALLACE, 1987] ;
- Chromatographie sur alumine [WALLACE, 1987] ;
- Chromatographie sur silice [WALLACE, 1987] ;
- Chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse (CG/SM).

c) Les méthodes d'analyse quantitative sont :

- Chromatographie liquide haute performance (HPLC) ;
- Méthodes d'analyse structurale couplée RMN et FISM [RAFENOMANANTSOA A., 1998].

La première partie de l'étude de l'INERIS a permis de souligner la nécessité d'une reconnaissance des goudrons contenus dans les déchets de démolition routière, et de la détermination suffisamment précise de leur teneur en HAP.

Celle-ci doit intervenir le plus tôt possible sur un chantier de démolition routière afin de pouvoir :

- trier les déchets, avec ou sans goudron ;
- manipuler les déchets avec les précautions nécessaires (éventuels risques sanitaires dus aux poussières) ;
- orienter les déchets vers leur destination finale (centres de traitement, recyclage, stockage en classe I, II ou III).

Des méthodes de détermination des goudrons répondant aux exigences de détection qualitative des HAP dans des conditions de chantier ont donc été recherchées. Elles doivent être assez rapides pour l'évaluation (résultat en quelques minutes), et assez simples pour être pratiquées sur le terrain par les ouvriers.

---

<sup>1</sup> DMSO : diméthyl sulfoxyde

Certaines de ces méthodes ont été expérimentées sur le terrain afin de tester la facilité et les limites de leur mise en œuvre dans des conditions réelles (chantier de démolition, installations de stockage). Enfin, des analyses quantitatives des HAP ont été réalisées en laboratoire pour comparer et vérifier l'efficacité de chacune de ces méthodes.

Le tableau ci-après résume l'ensemble des informations obtenues pour chaque échantillon. La liste des échantillons est triée par ordre croissant de concentration pour la somme des 16 HAP de l'US EPA.

N° qualité	Age (an)	Utilisation	Département	Nature	Somme des 16 HAP-EPA (mg/kg)	Tache au toluène	PAK marker	Appareil TSE
01CT879	?	parking	35	BB	0,12-1,44	--	+/-	n.e.
01CT869	10	voie principale en ville, trafic intense	44	BB	1,37-2,71	--	+/-	n.e.
01CT883	?	voie secondaire en ville, trafic modéré	60	BB ancien	2,46-2,92	--	+/-	n.e.
01CT884	?	voie secondaire en ville, trafic modéré	60	BB neuf	7,08-7,51	n.e.	+/-	n.e.
01CT885	15	ancienne station service	60	BB	14,5	n.e.	+/-	-- (10 mn)
01CT552	?	?	60	BB	30,85-31,35	--	+/-	+ (10 mn)
01CT886	25	chemin forestier	60	Liant	8124	+++	+++	++ (2 mn)

Le PAK Marker semble la méthode la plus adaptée. Cependant, sa mesure est peu fiable pour les teneurs inférieures à 100 mg/kg. L'appareil TSE semble un peu plus sensible que le PAK marker (résultat positif pour une teneur d'environ 30 mg HAP/kg). Cependant, la durée de l'essai semble déterminante pour l'obtention de ce résultat.

Les résultats quantitatifs de l'analyse en laboratoire par HPLC montrent que les différentes techniques rapides étudiées permettent néanmoins de discriminer l'usage massif de goudrons, malgré un certain manque de sensibilité pour les faibles teneurs.

## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Actuellement, on peut encore s'attendre à voir apparaître des déchets de démolition routière contenant du goudron à très brèves échéances du fait :

- de l'assainissement inéluctable des routes,
- du renouvellement des chaussées âgées de plus de 25 ans.

Dans ces conditions, la détection du goudron dans les déchets routiers doit pouvoir être déterminée au plus tôt avec la précision recherchée, qui dépend des teneurs limites que l'on souhaite. Pour cela plusieurs méthodes de détection qualitative du goudron peuvent être mises à contribution :

- Le **PAK marker** : il s'agit d'une méthode très facile d'emploi sur site, quelles que soient les conditions climatiques ou matérielles. Il est rapide (quelques secondes) et peu onéreux. Sa limite de détection est d'environ 100 mg d'HAP /kg de déchet (version fabricant), soit 0,01 % de la masse de l'enrobé, ou encore 0,15 % de la masse du liant. Une lumière UV permet une meilleure appréciation du résultat. Elle permet de préciser l'importance de la réaction colorée, et la répartition des composés HAP

- L'**appareil TSE** demande un minimum d'investissement à l'achat (environ 510 €). Il est facile à l'emploi mais demande un branchement sur le secteur électrique ainsi qu'une protection contre les

vapeurs des HAP volatilisés. La mise en œuvre de cette méthode nécessite une dizaine de minutes environ pour une détection du goudron à partir de 3 % de la masse du liant, c'est-à-dire 0,2 % de la masse dans l'enrobé (notice du fabricant) ;

- La **tache au toluène** présente la même sensibilité de détection que le PAK marker : environ 100 mg/kg. Facile d'emploi sur site, la méthode demande néanmoins à être protégée des intempéries. Elle demande également une certaine expérience de la part de l'utilisateur, pour la mise en œuvre et pour l'appréciation des résultats.

**Sur la base d'un seuil de détection d'environ 100 mg/kg, ces méthodes (PAK Marker et TSE en particulier) pourraient être préconisées pour réduire, lors d'une première sélection des matériaux, le nombre des tests plus onéreux. Elles pourraient également servir pour l'orientation de ces déchets vers les différents scénarios possibles (stockage, recyclage, autres utilisations, ...).**

D'autres méthodes de détection, parfois plus précises existent. Elles nécessitent souvent l'appui d'un mini-laboratoire sur site :

- Les méthodes par chromatographie peuvent être mises en œuvre si un délai d'une demi-heure est acceptable. Ces procédés utilisent divers solvants (toluène, diméthyl-sulfoxyde) et nécessitent plus de matériel, pour une sensibilité quasi-identique au PAK marker et à la tache au toluène, et inférieure à l'appareil TSE.

- La méthode par sublimation utilisée en Allemagne semble beaucoup plus précise (20 à 25 mg HAP/kg d'après la bibliographie), avec une rapidité d'exécution de quelques minutes. Cependant, elle nécessite un local et du matériel.

- Enfin, une autre méthode américaine par détecteur de fluoluminescence devrait également arriver sur le marché prochainement.

Toutefois, parallèlement à l'utilisation de ces méthodes, on retiendra que la stratégie et les méthodes d'échantillonnage choisies constituent une part importante de la fiabilité du résultat.

Ainsi, dans le cas d'une opération de démolition de route, le mode de prélèvement d'échantillon et les essais réalisés sur les matériaux doivent tenir compte de la chronologie de construction de la route. Il s'agit de repérer les couches successives en place dans la structure en cours de démolition et de tester chacune d'entre elles indépendamment. Ce repérage doit également se faire sur la longueur de la chaussée, construite généralement en plusieurs tronçons.

Etant donné que ces méthodes rapides ne sont bien sûr pas sélectives et que la teneur en un seul HAP au-dessus du seuil de 0,1% suffirait à justifier le classement en déchets dangereux, le seuil en dessous duquel on pourrait attester de la non-dangerosité serait de 0,1% pour la somme des HAP (soit 1000mg/kg).

Sur les 7 échantillons testés un seul aurait donc justifié sa classification en déchet dangereux et a priori la méthode PAK marker semble bien adaptée pour cette détermination.

## **8 Application de la méthodologie au groupement G 4 : 19 03 04\*, 19 03 05, 19 03 06\* et 19 03 07**

**19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel**

### **19 03 Déchets stabilisés / solidifiés (4)**

19 03 04\* déchets **catalogués comme dangereux, partiellement (5) stabilisés**

19 03 05 déchets stabilisés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 04

19 03 06\* déchets **catalogués comme dangereux, solidifiés**

19 03 07 déchets solidifiés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 06

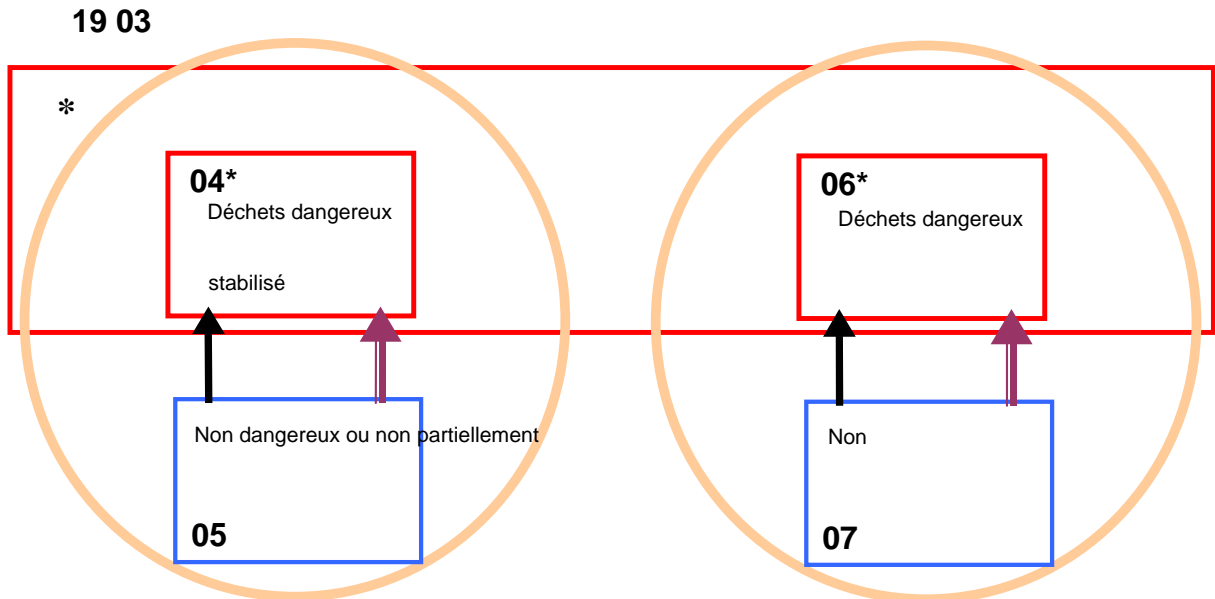
**Rappel de la justification de la proposition** : sans doute la plus riche combinaison de la liste européenne en terme :

- de procès d'intention vis à vis d'une filière de traitement (nous avons personnellement participé au débat et la conception très technique, professionnelle et encadrée réglementairement de la stabilisation en France est une exception française en Europe !)
- de notes techniques renvoyées en fin de document
- de référence aux classement par ailleurs des déchets traités (que fait-on quand les déchets en question sont eux mêmes des entrées miroirs ?)

L'ADEME travaille sur ce sujet et le retour d'expérience des 20 années d'application de stabilisation à l'entrée des classes I pourrait ici être profitablement valorisé.

Avec l'accord de l'ADEME, nous utilisons ci-dessous un travail de réflexion réalisé par POLDEN dans le cadre de l'exploitation des données de la PEA (Procédure d'Evaluation Approfondie) liants minéraux ainsi que pour le soutien réglementaire à la transposition de la Directive Décharge (notion de stables et non réactifs en particulier)

### 8.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions



La nature de la condition porte sur les propriétés du déchet : est-il stabilisé, partiellement stabilisé, ou solidifié.

Le cas des déchets stabilisés est particulier dans la mesure où il est fait référence à la fois à des critères conditionnels à caractère juridique et technique (statut du déchet avant stabilisation et qualité de celle-ci : « partiellement » stabilisé) et à la fois sans préciser comment le vérifier (de manière analogue aux entrées miroirs classiques) :

<b>19</b>	<b>Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel</b>
<b>19 03</b>	<b>déchets stabilisés/solidifiés (4)</b>
19 03 04*	déchets catalogués comme dangereux, partiellement (5) stabilisés
19 03 05	déchets stabilisés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 04
19 03 06*	déchets catalogués comme dangereux, solidifiés
19 03 07	déchets solidifiés autres que ceux visés à la rubrique 19 03 06

(4) Les processus de stabilisation modifient la dangerosité des constituants des déchets et transforment ainsi des déchets dangereux en déchets non dangereux. Les processus de solidification modifient seulement l'état physique des déchets au moyen d'additifs (par exemple, passage de l'état liquide à l'état solide) sans modifier leurs propriétés chimiques.

(5) Un déchet est considéré comme partiellement stabilisé si, après le processus de stabilisation, il est encore, à court, moyen ou long terme, susceptible de libérer dans l'environnement des constituants dangereux qui n'ont pas été entièrement transformés en constituants non dangereux.

De plus, l'article 6(c) de la Directive Décharge précise que les décharges pour déchets non dangereux peuvent être utilisées pour :

...

iii) les déchets dangereux **stables et non réactifs** (e.g. solidifiés, vitrifiés), dont le comportement à la lixiviation est équivalent à celui des déchets non dangereux visés au point (ii), qui remplissent les

*conditions pertinentes d'acceptation en accord avec l'annexe II. Ces déchets dangereux ne doivent pas être déposés dans des alvéoles destinées aux déchets non dangereux biodégradables.*

**En résumé, les critères sont donc :**

1. le statut des déchets à traiter (situation bien sûr compliquée en cas d'entrée miroir ce qui est le cas pour les mâchefer, les cendres volantes, les boues d'hydroxydes métalliques,...!)
2. la nature du procédé (stabilisation ou simple solidification)
3. le cas échéant, la qualité de cette stabilisation
4. le cas échéant le caractère stable et non réactif

L'objectif est donc ici d'aboutir à une méthodologie pour la classification des déchets stabilisés pour les 4 étapes identifiées ci-dessus :

Pour chacune de ces étapes le cahier des charges peut être résumé comme suit :

- Proposer des définitions de principe (qu'entend-on par « stabilisé » et « stable » ? quels sont les comportements et les situations que l'on veut éviter dans un cas comme dans l'autre ?...)
- Proposer des critères (par quel paramètre issu de quel essai ou détermination peut-on mesurer les effets évoqués ci-dessus ainsi que les propriétés qui permettent d'éviter ces effets ?)
- Proposer des valeurs guides pour ces critères.
- Tenir compte des développements scientifiques et techniques dans ce domaine
- Tenir compte des choix nationaux (procédures nationales déjà en place par exemple)
- Valoriser le retour d'expérience (à partir des expériences acquises même quand c'est sur la base de procédures qui ont depuis évoluées en premier lieu les résultats d'application des PEAs bien sûr)
- Rester cohérent avec les actuels et si possible les futurs développement européens (c'est à dire proposer des argumentations recevables par les représentants des autres états membres (au sein du CEN ou du TAC).

**Sigles utilisés dans ce chapitre :**

PEA : Procédure d'Evaluation Approfondie

CEN : Comité Européen de Normalisation

TAC : Technical Adaptation Committee

DD : déchets dangereux

ND : déchets non dangereux

REFIOM : Résidus d'Épuration des Fumées d'Incineration des ordures ménagères

MEDD : Ministère de L'Ecologie et du Développement durable

CES (Coefficient d'Efficacité de la Stabilisation)

FMM : Fraction Maximale Mobilisable

ANC : Acid Neutralization Capacity

TLM : Test de Lixiviation sur Monolithe

RPT : Résidus de Procédés Thermiques

CESS (Coefficient d'Efficacité de la Solidification)

WG2 et WG6 : Working Group 2 et 6

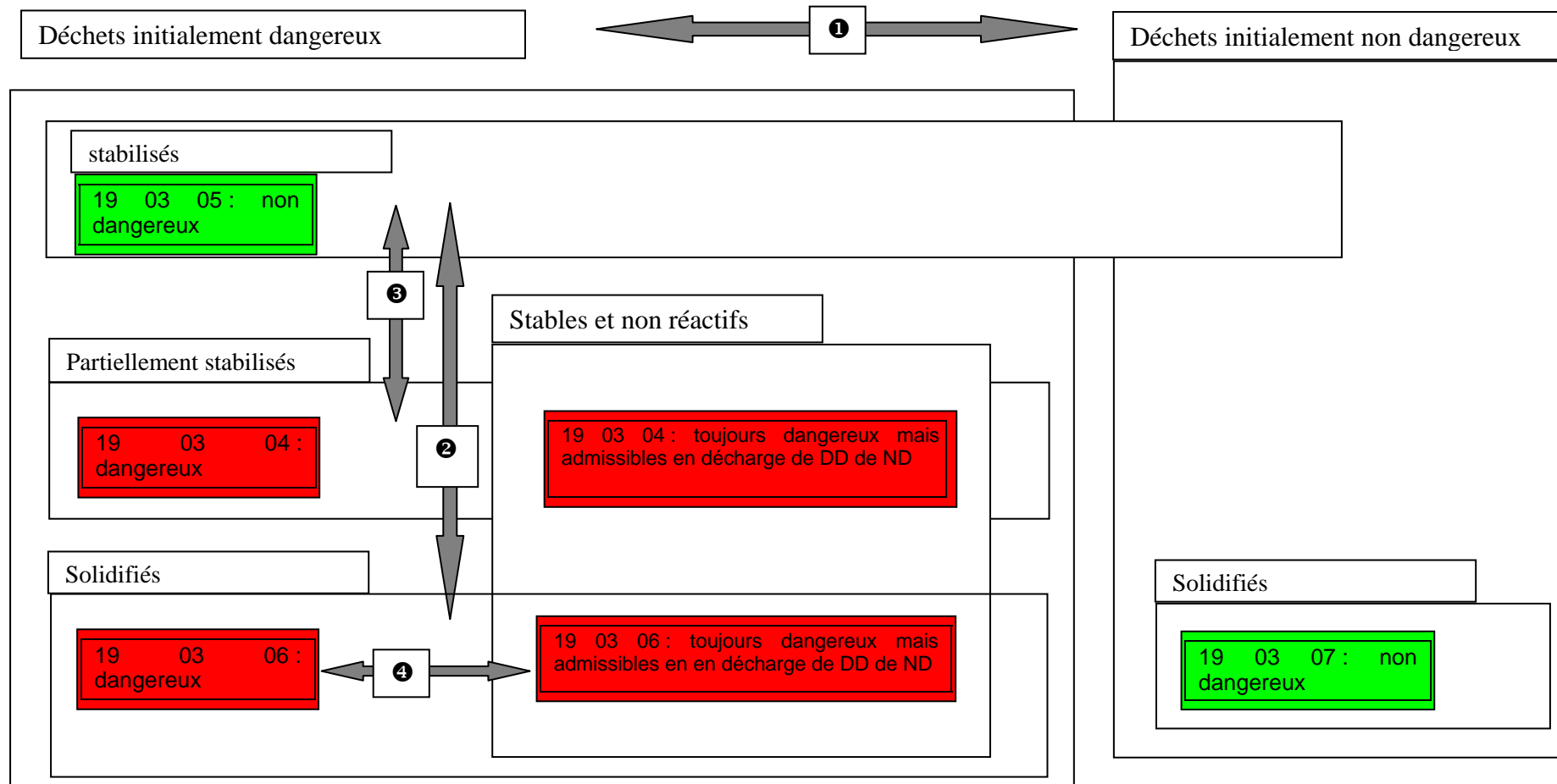
TLT : Tank Leaching Test, essai néerlandais de lixiviation sur Monolithe

DMLT : Dynamic Monolithic Leaching Test : nouvelle proposition française d'essai de lixiviation sur Monolithe

COT : Carbone Organique Total



Le schéma ci-dessous tente une représentation de cette situation complexe :



- ① Identification du statut initial: problème en cas d'entrées miroirs
- ② Distinction entre stabilisés et solidifiés (voir note 4)
- ③ Notion de stabilisation partielle (voir note 5)
- ④ Définition du caractère « stable et non réactif »

## 8.2 Etape 2 & 3 : identification des familles de la condition et de leur signification pour les déchets considérés

### 8.2.1 Identification du statut initial: problème en cas d'entrées miroirs

Cette première étape est hors du champ de cette étude. Tout d'abord un certain nombre de déchets soumis aux procédés de stabilisation / solidification par liants minéraux ont leur statut parfaitement défini dans la liste européenne. C'est le cas bien sûr des REFIOM .

19 01 07*	déchets secs de l'épuration des fumées
-----------	--

Comme nous l'indiquons ci-dessus ce n'est par contre pas le cas pour les mâchefers, les cendres volantes (pourtant classiquement associées aux REFIOM), les boues d'hydroxydes métalliques,...

19 01 13*	cendres volantes contenant des substances dangereuses
19 01 14	cendres volantes autres que celles visées à la rubrique 19 01 13

Pour ces déchets, la vérification des étapes suivantes ne se révélera donc utile que si une autorité administrative n'a pas décidé de son statut compte tenu de la pratique actuelle de la gestion de ces déchets (position proposée par le MEDD), ou par principe de précaution.

Signalons simplement que les discussions qui ont eu lieu au sein du groupe de travail des états membres pour la préparation de l'annexe II de la Directive Décharge avait abordé le problème en remarquant que pour les déchets stabilisés le critère discriminant parmi les 14 de la Directive 91/689 était le critère « dangereux pour l'environnement ou écotoxique ») et qu'à minima la vérification de celui-ci serait nécessaire avant la vérification des autres étapes (stabilisé, stable et non réactif).

### 8.2.2 Distinction entre stabilisés et solidifiés

C'est un serpent de mer. Au moment de la nouvelle actualité qu'ont connue les procédés de solidification en France dans le cadre de l'application des arrêtés de 92, une tentative avait été faite de codifier ces appellations. En réalité cela vient en grande partie de l'héritage anglo-saxon. Il y a plusieurs dizaines d'années des techniques de solidification avait connu des heures de gloire aux USA et en Grand Bretagne, ainsi que plus tardivement en France essentiellement pour le « conditionnement » ou l'épaississement des boues. Si l'on met de côté le mélange avec des déchets absorbants tels que de la sciure de bois, la plupart de ces procédés fonctionnait quand même avec des liants minéraux, plus ou moins hydrauliques (jamais du ciment mais très souvent d'autres déchets présentant un caractère pouzzolanique (poussières de cimenterie, cendres volantes de charbon, fumées de silice, laitiers,...) voire de l'argile (pour les déchets organiques). Il serait un peu réducteur d'affirmer qu'aucune propriété chimique n'était modifiée et qu'il s'agissait purement d'enrobage.

Le strict enrobage ou encapsulation existe (procédés au bitume, bouletage, solidification aux liants minéraux de composés organiques insolubles,...) mais la plupart des procédés minéraux sont appliqués (en tout cas en France sur des déchets inorganiques et il y a presque toujours interaction physico-chimique.

En réalité les phénomènes d'interaction peuvent être schématisés comme suit :

- Encapsulation de nodules de déchets non modifiés (surtout en cas de mélange imparfait)
- Remplissage plus ou moins important de la structure poreuse (quand il n'y a pas inhibition de prise bien sûr). Dans ce cas les composés peuvent encore rester inchangés par contre leur comportement va être différent et conditionné par la matrice et ce à deux niveaux :

→ l'effet du pH de l'eau des pores (entre 12 et 13 selon s'il s'agit de liants strictement hydrauliques général de la portlandite en cours de prise ou de liants pouzzolaniques consommant la portlandite).

On le sait cet effet du pH peut aller aussi bien dans le sens de la diminution de la disponibilité (dans

le cas de métaux peu ou pas amphotères qui se trouvaient avant dans un contexte acide) que dans celui d'une augmentation de cette disponibilité dans le cas de métaux amphotères.

→ l'adsorption sur la structure poreuse. Cela sera bien sûr notable pour des composés organiques lourds comme des HAP.

- Incorporation aux phases cimentaires. C'est tout à fait évident pour les sulfoaluminates (dont l'ettringite) qui ont une grande capacité à la substitution des ions sulfates par d'autres anions bivalents. La pérennité de cette incorporation reste par contre à démontrer puisqu'il semble que la forme la plus stable reste in fine la forme carbonatée qui re-libérerait les ions substitués. Des substitutions de calcium par d'autres cations divalents ont été également montrées mais l'importance quantitative de ce phénomène reste là encore à démontrer.

Dans quelle catégorie ranger des déchets solidifiés par des liants hydrauliques pour lesquels on peut prouver que qualitativement certains métaux ont fait l'objet d'une incorporation mais, qui compte tenu de la majorité du déchet qui reste encapsulée ou dans les pores, présentera un relargage équivalent voire supérieur au déchet brut ?

### Si l'on en revient à la note (4) elle porte sur deux points bien distincts :

1. on appelle stabilisation ce qui transforme les « déchets dangereux » en « non dangereux » en « modifiant la dangerosité des constituants ». Nous voilà donc revenus à la case départ. On peut vérifier le critère H14 (correspondant au principal voire le seul danger auquel on peut être exposé pour des déchets stabilisés en décharge), mais il va falloir alors trancher :

- d'une part sur le délicat problème du pH qui s'il n'est pas neutralisé pour la mise en œuvre des essais écotoxiques suffirait à lui seul à classe le déchet dangereux (comme du simple mortier de ciment). Pour mettre en évidence la différence entre l'effet pH et l'éventuel effet des autres éléments, le plus efficace est de prendre comme témoin une eau ajustée au même pH. Ainsi, si l'éluat testé contient d'autres éléments qui lui confère une plus grande écotoxicité il faudra plus diluer et si le taux de dilution nécessaire est le même, c'est que l'effet pH était majorant.

- d'autre part sur la méthode elle-même. Rappelons ici qu'une méthode ayant fait l'objet d'un large état de l'art européen a été proposée dès 1994 à la demande de la DG Environnement, publiée dans un projet d'arrêté du Ministère de l'Environnement français en janvier 1998. Elle a fait l'objet d'un important travail expérimental de l'Association RECORD (97-0106/2A) utilement complété par des travaux ultérieurs de l'INERIS. La réflexion concernant cette méthode est toujours en cours au MEDD et par conséquent il ne nous apparaît pas opportun à ce stade de la proposer dans une procédure visant justement à résoudre des problèmes de classification sur la base de conditions bien définies à remplir à l'aide de méthodes disponibles. Par conséquent dans les propositions qui suivent, l'application d'essais d'écotoxicité est mentionnée pour mémoire en italique quand elle s'avèrerait profitable, mais ne relève pas à notre sens, en l'état actuel des développements, de la phase expérimentale RECORD.

2. on appelle stabilisation ce qui modifie les propriétés chimiques des déchets. Ce ne peut être considéré comme suffisant car ce n'est qu'un moyen. Le résultat doit bien sûr être une plus faible disponibilité des polluants tant en niveau de solubilité qu'en quantité disponible et ceci de manière stable c'est à dire avec une atténuation dans le temps du relargage même sous l'effet de niveaux de sollicitations extérieurs à définir. C'est la définition de stabilisation partielle qui va a contrario définir la stabilisation « complète » ;

#### 8.2.3 Notion de stabilisation partielle

Plusieurs notions sont exprimées dans la note (5) :

- court, moyen ou long terme,
- libérer dans l'environnement
- constituants dangereux
- pas entièrement transformés

Par rapport aux concepts de la note (4) qui est basé sur les propriétés intrinsèques on prend ici en compte des phénomènes de comportement dans le temps et donc la nécessité d'une prédiction, la notion de relargage dans un environnement donné, la nature des constituants comme dans la note (4) mais avec ici la prise en compte du principe de réalité, de la dimension industrielle, pragmatique donc forcément imparfaite. L'ensemble de ces concepts va être bien sûr beaucoup plus difficile à traduire en terme de seuils (à partir de quand est-ce à long terme ? Quel niveau de relargage doit-il être considéré comme significatif ? Jusqu'à quel point les constituants dangereux doivent-ils être transformés pour que le risque soit acceptable ?

#### 8.2.4 Définition du caractère « stable et non réactif »

C'est une ouverture réglementaire remarquable. Elle avait été envisagée en France dans le cadre d'un projet d'application de l'article 14 de l'Arrêté de 91 sur l'incinération des OM : la possibilité d'orienter en classe II des REFIOM s'ils étaient suffisamment bien stabilisés. Le Ministère de l'environnement y avait finalement renoncé par défaut de recul sur la qualité et surtout la pérennité des procédés de stabilisation disponibles en France à l'époque.

Les critères définis à l'article 2.3 de l'annexe II de la Directive Décharge sont :

*« Par déchet «stable et non réactif», on entend un déchet dont le comportement à la lixiviation n'évolue pas de manière défavorable à long terme, dans des conditions de mise en décharge données ou en cas d'accidents prévisibles, que ce soit:*

*— par l'évolution du déchet en tant que tel (par exemple, biodégradation),*

*— sous l'effet des conditions ambiantes à long terme (par exemple, eau, air, température, contraintes mécaniques), sous l'effet d'autres déchets (notamment de produits de déchets tels que les lixiviats et les gaz). »*

Par rapport aux notions développées pour les étapes précédentes le complément nécessaire ici concerne le comportement à la lixiviation qui doit être identique à celui des déchets non dangereux (mêmes seuils) avec une garantie complémentaire quant à son évolution sous l'effet d'éventuelles agressions du milieu attestant d'une stabilité structurelle et bio-physico-chimique des déchets stabilisés.

Ces contraintes chimiques et mécaniques sont censées être raisonnablement probables en scénarios de stockage de déchets non dangereux avec un certain niveau de sécurité pour prévenir des comportements anormaux (gonflements, fissures, oxydation, augmentation du relargage....) si la décharge n'est pas bien gérée ou en cas de conditions exceptionnelles comme des déversements accidentels ou un contact avec des lixiviats acides et/ou biodégradables...).

### 8.3 *Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition*

#### 8.3.1 Identification du statut initial: problème en cas d'entrées miroirs

Cette première étape est hors du champ de cette étude.

#### 8.3.2 Distinction entre stabilisés et solidifiés

C'est bien sûr tout à fait le domaine de validité de l'étape 5 « sensibilité chimique » de la PEA liants minéraux dans laquelle on s'affranchit de la rétention physique pour tester l'effet de la matrice et la sensibilité à des contextes chimiques agressifs. Les coefficients CES<sub>j</sub> (Coefficient d'Efficacité de la Stabilisation pour l'élément j) sont de bons indicateurs pour ce critère

$$CES_j = [ Q_r \text{ brut}_j - Q_r \text{ Stab}_j ] / Q_r \text{ brut}_j$$

Avec  $Q_r \text{ Brut}$  = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet brut broyé

$Q_r \text{ Stab}$  = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet stabilisé et puis broyé

Les fractions extraites sont bien sûr exprimées en fonction de la masse sèche de déchet brut dans les deux cas. La nouvelle définition représente un rendement qui peut être positif, nul ou négatif et qui peut être

exprimé en pourcentage et faciliter ainsi l'interprétation. Les valeurs de CES appartiennent à l'intervalle  $[+100\%, -\infty[$  et représente le pourcentage d'efficacité. Lorsque le CES d'un élément est négatif cela correspond soit à sa déstabilisation soit à son apport par le liant.

A la demande de l'ADEME, POLDEN a exploité les résultats banalisés de nombreux solidifiats ayant été soumis à la PEA liants minéraux sur la base d'un outil de notation multicritère spécialement conçu à cet effet. Cet outil tient compte d'un certain nombre de paramètres et fournit une note par famille de caractéristiques. En ce qui concerne les performances de la stabilisation chimique en tant que telle vis à vis de la lixiviation et les performances conjuguées de la stabilisation et de la solidification toujours vis à vis de la lixiviation, sont différenciées pour chaque solidifiat les performances positives et négatives vis à vis de trois familles de polluants (fraction saline, éléments qualifiés de polluants et éléments qualifiés de très polluants).

La procédure que nous recommandons pour cette évaluation et le calcul des CES, est la FMM (Fraction Maximale Mobilisable) (Cet essai permet, au moyen de lixiviations séquentielles successives, d'estimer la quantité de polluants maximale extractible dans différentes conditions physico-chimiques. On réalise pour cela 3 lixiviations successives à ratio liquide/solide croissant. Le ratio maximal cumulé théorique est de 100 mais comme l'objectif est ici non pas d'estimer une valeur « absolue » du relargage mais de calculer un coefficient d'efficacité des étapes de stabilisation et de solidification, nous appliquerons le même ratio liquide/masse sèche de déchet brut que dans l'essai sur monolithe. Ce ratio dépend forcément de la teneur en déchet dans le solidifiat (pour s'affranchir des effets de dilution). A titre indicatif il peut varier entre 50 et 100. En ce qui concerne les contextes chimiques, 3 sont théoriquement possibles (et appliqués dans le cadre de la PEA) (pH acide imposé, pH "naturel" du matériau en contact avec de l'eau déminéralisée, pH basique imposé). Dans le cadre de cette procédure seule la lixiviation à l'eau sera pratiquée puisque c'est la seule nécessaire au calcul des coefficients.

Par ailleurs, il est intéressant également d'apprécier le changement de solubilité des éléments stabilisés. Nous préconisons pour cela l'étude de l'influence du pH à l'équilibre par la méthode dite ANC (prEN 14429) pour lesquelles on peut aussi définir des index de stabilité tels que :

**Snat j**: le ratio des solubilités du composé j à pH naturel avant et après traitement et/ou

**G1 j** : le gain en stabilité qui pourrait s'exprimer pour chaque composé considéré (à réserver à ceux qui sont considérés comme polluant et sensibles au pH) comme le rapport entre les solubilités observées lors de l'ajout de 1mmol d'H<sup>+</sup> ou d'OH<sup>-</sup> et les solubilités à pH naturel respectivement pour le déchet non traité et le déchet traité.

Ces derniers indices ont été discutés dans leur principe par le réseau d'harmonisation des procédures de lixiviation mais ils n'ont pas à notre connaissance été utilisés. On ne dispose donc pas d'un recul suffisant pour apprécier leur lisibilité et a fortiori les gammes de valeurs à retenir. En complément de l'étude expérimentale envisagée dans la deuxième phase de cette étude, nous proposerons donc une synthèse bibliographique puisque nous disposons d'une importante base de données d'application de l'ANC sur des déchets stabilisés notamment au travers des études RECORD.

### 8.3.3 Notion de stabilisation partielle

On est clairement ici dans le domaine de l'ENV12920 et même de l'écocompatibilité (toute proportion gardée..).

En tout cas l'évaluation devrait porter sur le niveau de relargage d'une éprouvette monolithique (via le TLM (version 7j conformément à l'évolution de la PEA et à la proposition de procédure pour les RPT présentée sur le site de l'ADEME) dans le cas d'un déchet solidifié (stabilisé sous forme monolithique massive) ou via la percolation (pr EN14405) dans le cas d'un déchet stabilisé sans obtention de forme monolithique massive.

Dans la PEA sur la base des résultats de TLM et des coefficients CESSj (Coefficient d'Efficacité de la Solidification pour l'élément j) :

$$CESSj = [ QrBrut - QrSolid ] / QrBrut$$

Avec Qr Brutj = la quantité extraite d'élément j par lixiviation du déchet brut broyé

Qr Solidj = la quantité extraite d'élément j par lixiviation du déchet stabilisé sous sa forme monolithique

l'analyse des performances a conduit comme précédemment pour la stabilisation chimique à classer les solidifiants selon les niveaux de rétention des mêmes trois familles de composés (fraction saline, éléments qualifiés de polluants et éléments qualifiés de très polluants).

Il est à noter qu'il ne s'agit ici que d'une qualité relative (vis à vis du potentiel polluant du déchet avant traitement). Pour la classification des déchets, il conviendrait aussi qu'en absolu le déchet ait un relargage limité. Comme il s'agit d'un déchet dangereux il suffirait à notre avis de vérifier qu'il respecte les seuils d'admission en décharge pour déchets dangereux. Il conviendra ici d'appliquer la procédure recommandée dans l'annexe II de la Directive Décharge à savoir l'essai de percolation pour les déchets granulaires. Il n'existe pas encore de procédure européenne de lixiviation des déchets monolithiques (voir note ci-dessous) et on doit s'en remettre aux procédures nationales (à savoir en France l'X31-211 (un extrait de 24h selon l'Arrêté du 30/12/2002) pour la conformité).

Nous mentionnons ici pour information que deux essais européen de lixiviation sur monolithe sont en cours de discussion. Un au sein du WG2 pour la vérification de conformité aux seuils (équivalent de notre X31-211) et un au sein du WG6 (pour la caractérisation de base). Le débat porte ici notamment sur le choix entre un essai en batch (type TLT néerlandais ou TLM) ou un essai en réacteur continu (nouvelle proposition française appelée DMLT).

*Par ailleurs nous préconisons une évaluation de l'écotoxicité des éluats conformément au critère de la stabilisation censée « modifier la dangerosité des constituants » discuté précédemment.*

#### 8.3.4 Définition du caractère « stable et non réactif »

Dans l'état actuel du développement de l'annexe II,

*« Outre les valeurs limites de lixiviation fixées au point 2.3.1 (idem déchets non dangereux), les déchets granulaires doivent satisfaire aux critères supplémentaires suivants:*

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
<i>COT (carbone organique total)</i>	<i>5 % (*)</i>
<i>pH</i>	<i>6 au minimum</i>
<i>CNA (capacité de neutralisation acide)</i>	<i>À évaluer</i>

*(\*) Si cette valeur est dépassée, une valeur limite plus élevée peut être admise par l'autorité compétente à condition que la valeur limite de 800 mg/kg soit respectée pour le COT sur éluat, à la propre valeur de pH du matériau ou pour un pH compris entre 7,5 et 8.*

*Les États membres doivent définir des critères visant à assurer que ce type de déchets aura une stabilité physique et une capacité portante suffisantes.*

*Les États membres définissent des critères pour garantir la stabilité et la non-réactivité des déchets monolithiques dangereux admis dans les décharges pour déchets non dangereux. »*

En complément de la CNA qui permettra d'attester de la stabilité acido-basique, quelques exemples de procédures pour les deux autres principales agressions (l'oxydation et la bio détérioration, qui peut résulter en une oxydation mais aussi en une bio réduction ou une bio complexation) existent dans la littérature. Il est possible également de conduire une caractérisation minéralogique permettant de vérifier l'absence de composés connus pour leur évolutivité (notamment les composés soufrés sous forme réduite).

Ces procédures n'étant pas disponibles ni requises à ce stade, elles ne feront pas partie de notre proposition expérimentale.

En complément de cet aspect de stabilité il faut également que l'aspect dynamique du relargage respecte les critères de l'admission des déchets non dangereux et atteste d'une évolution favorable (décroissance au cours du temps).

*Par ailleurs, l'aspect « dangereux pour l'environnement » présent dans la définition devrait selon nous faire l'objet d'une caractérisation écotoxicologique minimale du terme source émis par le déchet stabilisé et surtout de son évolution. C'est la voie d'exposition la plus réaliste pour des déchets mis en décharge et à ce titre, leurs éluats ne devraient pas présenter plus de caractère dangereux que ceux des déchets « officiellement » non dangereux. Les déchets solidifiés sont a priori bien adaptés à cela, dans la mesure où, même si on aura presque systématiquement à faire à un premier pic de pollution à fort pH, mais il nous semble logique de prendre en compte le comportement des matrices poreuses (relargage a priori décroissant en  $\sqrt{t}$  pour les espèces mobiles) ainsi que les effets conjugués de la carbonatation et de la neutralisation par le milieu environnant. Une caractérisation écotoxique du terme source devrait donc porter au moins sur deux éluats, un au début du phénomène et un après le premier pic de concentration et de pH.*

### 8.3.5 Synthèse des procédures et critères proposés :

Les différents niveaux de qualité sont donc :

#### **1/ stabilisés (19 03 05)**

Situation idéale où la qualité de la stabilisation est telle que quel que soit le statut initial du déchet à traiter le déchet stabilisé est considéré comme non dangereux (c'est à dire déclassé dans le cas où il s'agissait initialement d'un DIS). Les trois conditions à vérifier seraient donc :

Transformation et stabilisation chimique des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES</b> , et <b>ANC</b> pour détermination des <b>Snat</b> , <b>G1</b> supérieurs à des valeurs à définir (1)
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>TLM (7j) ou essai de percolation (selon l'état physique)</b> pour détermination des <b>CESS</b> (pour les solidifiés) et un critère attestant de l'atténuation progressive du terme source (stabilisés et solidifiés)
Admissibilité en décharge de DND voire inertes	<b>essai de percolation ou X31-211</b> (selon l'état physique) à confronter aux seuils <b>DND ou inertes</b> de la Directive

(1) des valeurs seuils pourront être proposées dans le cadre de l'étude expérimentale.

*Pour mémoire*

<i>Suppression du caractère dangereux des constituants du déchet initial</i>	<i>Caractérisation écotoxique du terme source &lt;à des seuils à définir(1)</i>
--	---

(1) Des seuils ont été proposés par le Collège Stockage de la FNADE

#### **2/ DD partiellement stabilisés (19 03 04\*), stables et non réactifs**

Cette catégorie correspond à l'objectif qui était visé par les opérateurs des procédés à l'origine de leur développement sur le marché des REFIOM à savoir la mise en décharge de classe II dans le cadre de la circulaire d'application de l'article 14 de l'arrêté du 25 janvier 1991.

Les conditions à vérifier seraient donc :

Transformation et stabilisation chimique <b>partielle</b> des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES, et ANC</b> pour détermination des <b>Snat, G1</b> , supérieurs à des valeurs à définir
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>TLM ou essai de percolation (selon l'état physique)</b> pour détermination des <b>CESS minimal</b> et un critère attestant de l'atténuation progressive minimale du terme source
Admissibilité en décharge de DND	<b>essai de percolation ou X31-211</b> (selon l'état physique) à confronter aux seuils aux seuils <b>DND</b> de la Directive

*Pour mémoire*

<i>Résistance aux agressions biologiques et physico-chimiques</i>	<i>Essai de biodétérioration Etude minéralogique sommaire pour vérifier l'absence de phases minérale évolutives</i>
<i>Suppression du caractère dangereux des constituants du déchet initial</i>	<i>Caractérisation écotoxique du terme source &lt;à des seuils à définir</i>

On observe ici que les exigences peuvent difficilement être très inférieures à celles pour les déchets stabilisés (non dangereux) car pour des déchets stabilisés le critère « stables et non réactifs » revient en fait à reconnaître la « stabilisation » en tant que telle et conduit à un « déclassement » dans les faits.

### 3/ DD partiellement stabilisés (19 03 04\*)

C'est entre cette catégorie et la suivante que se situent selon nous l'essentiel des déchets stabilisés en France dans la mesure où les procédés sont actuellement « dimensionnés pour l'objectif de l'admission en décharge de classe I. C'est au niveau de leurs performances de stabilisation qu'on est censé faire la distinction entre celle-ci (3) et la suivante (4).

Les conditions minimales (réglementaires) à vérifier sont donc ici simplement :

Admissibilité en décharge de DD	<b>essai de percolation</b> à confronter aux seuils aux seuils DD de la Directive
---------------------------------	---

Si l'on souhaite par contre vérifier qu'il y a eu réellement un effet « stabilisation » (qui ne changera pas le classement), on peut compléter cette procédure par l'évaluation du CES avec une exigence forcément moindre que pour les déchets « complètement » stabilisés ou « stables et non réactifs ».

La procédure complémentaire serait alors comme précédemment :

Transformation et stabilisation chimique <b>partielle</b> des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES, et ANC</b> pour détermination des <b>Snat, G1</b> , supérieurs à des valeurs à définir
--	---

### 4/ DD solidifiés (19 03 06\*)

Les solidifiés dans cette catégorie sont donc ceux pour lesquels la transformation chimique des composés n'a pas été efficace, c'est à dire pas de diminution de la disponibilité des polluants sur le solidifié broyé mais pour lesquels l'effet de la structure a permis de limiter la dynamique de relargage (justifiant l'application de la solidification sans laquelle le déchet non traité n'aurait pas été admissible en décharge pour DD).

De manière analogue à précédemment les conditions minimales (réglementaires) à vérifier sont donc :

Admissibilité en décharge de DD	<b>X31-211</b> à confronter aux seuils aux seuils <b>DD</b> de la Directive
---------------------------------	---

De manière analogue, si l'on souhaite vérifier qu'il y a eu réellement un effet « solidification » (qui là encore ne changera pas le classement), on peut compléter cette procédure par l'évaluation du CESS avec



une exigence forcément moindre que pour les déchets « complètement » stabilisés ou « stables et non réactifs ».

La procédure complémentaire serait alors :

Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>TLM</b> pour détermination des <b>CESS</b> et un critère attestant de l'atténuation progressive du terme source
--	--

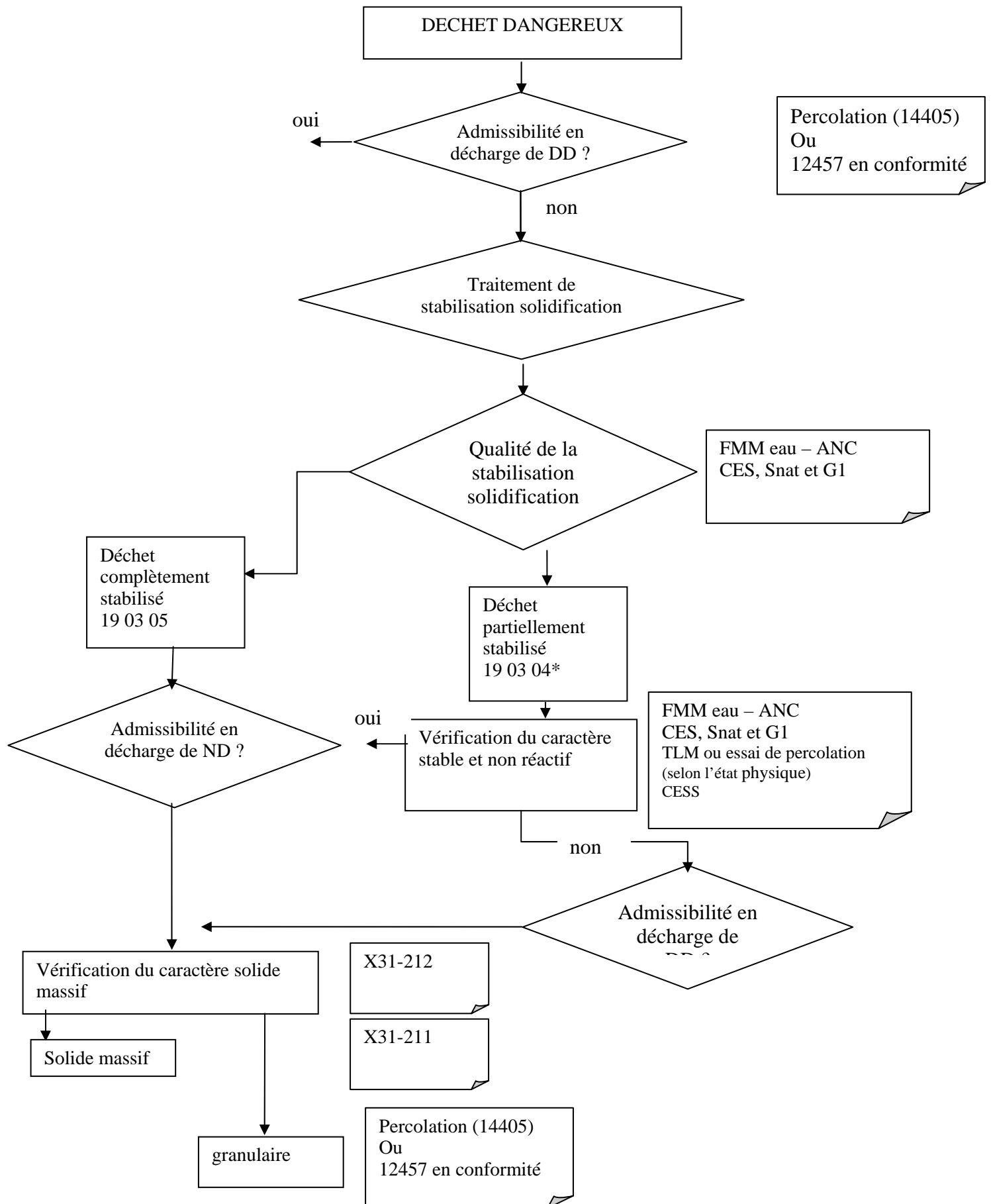
L'ordre chronologique des essais à réaliser dépendra en suite de la demande :

1/ si la demande est : trouver quelle est la catégorie de la LED qui correspond à un déchet donné, le plus « économique » est d'abord de commencer par les critères d'admission en classe I. Si ces critères sont vérifiés on pourra alors envisager de surclasser le déchet en vérifiant soit en « stables et non réactifs » soit en « complètement » stabilisés.

2/ si par contre la demande est pour un déchet donné de vérifier son « déclassement » possible on devra mettre en œuvre la procédure complète.

Dans le cadre du programme expérimental donné, c'est cette deuxième option qui est retenue puisqu'on est encore dans une phase exploratoire et qu'on cherche à déterminer les limites et frontières de ces différentes catégories.

**SCHEMA DE PRINCIPE DE DETERMINATION DU CARACTERE DANGEREUX  
D'UN DECHET STABILISE/SOLIDIFIE**



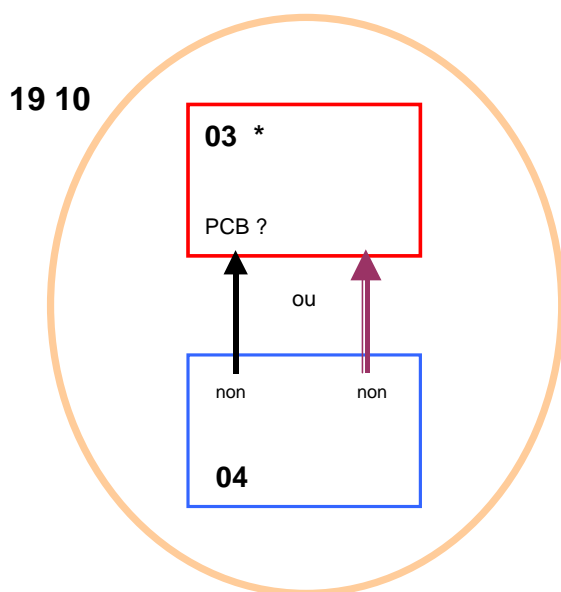
## 9 Application de la méthodologie au groupement G 5 : 19 10 03\* et 19 10 04

**Rappel de la justification de la proposition :** Bien qu'on ait ici une forme de vraie entrée miroir, on suspecte ici un certain nombre de catégories de composés bien ciblés

Il s'agira d'identifier les principaux types de déchets contenant des métaux broyés, puis d'identifier les familles de substances dangereuses potentiellement associées (PCB pour les résidus de broyage automobile, métaux lourds pour les résidus de broyage de piles,...)

<b>19</b>	<b>Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel</b>
<b>19 10</b>	<b>Déchets provenant du broyage de déchets contenant des métaux</b>
19 10 03*	fraction légère des résidus de broyage et poussières contenant des substances dangereuses
19 10 04	fraction légère des résidus de broyage et poussières autres que celles visées à la rubrique 19 10 03

### 9.1 Etape 1 : définition de la nature des conditions



La nature de la condition porte sur les déchets broyés contenant des métaux et sur leur contenu potentiel en substances dangereuses associées qui restent à définir.

Un grand nombre de substances dangereuses sont susceptibles de se retrouver dans les déchets broyés provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel contenant des métaux.

Il a donc été décidé, avec l'accord du comité de pilotage, de borner le sujet pour qu'il soit possible de le traiter dans le cadre de cette étude.

Les polluants retenus sont : - les métaux lourds (et non pas l'ensemble des métaux dangereux)  
- les PCB

## 9.2 Etape 2 : identification des sous-familles conditionnelles susceptibles de concerner le groupement G5

Une étude documentée permettrait d'identifier l'ensemble des déchets broyés provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel contenant des métaux et dont la fraction légère et les poussières sont susceptibles de contenir des "substances dangereuses"

par exemple : des PCB pour les résidus de broyage automobile (batteries, accumulateurs..)  
des métaux lourds pour les résidus de broyage de piles, de lampes...

**Rappels** : selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets, conformément à la directive 1999/45/CE, ..., les dispositions de l'article 2 ne s'appliquent pas aux alliages de métaux purs (non contaminés par des substances dangereuses).

Le cas des "métaux lourds" a été traité plus haut (en 2.6). On rappellera seulement :

- ✓ qu'ils sont définis par le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets de la façon suivante : *on entend par "métal lourd" tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses* (dans l'annexe II de la directive 91/689/CEE).
- ✓ que le cuivre, le nickel et l'étain à l'état de métal ne sont pas classés substances dangereuses
- ✓ que d'autres métaux, ou leurs composés, sont considérés comme "constituants qui rendent les déchets dangereux", mais ne font pas partie du groupe des "métaux lourds". Il s'agit par exemple du béryllium et de ses composés, des composés du vanadium, du cobalt, du zinc, de l'argent et du baryum (excepté le sulfate de baryum). Ces composés ne seront donc pas traités ici faute de temps mais il serait nécessaire de compléter la démarche en effectuant pour eux les mêmes travaux de recherche bibliographiques que celle effectuée pour les métaux lourds.

Les déchets broyés provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usés hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel contenant des métaux et dont la fraction légère et les poussières sont susceptibles de contenir des métaux dangereux ou des PCB sont les suivantes (liste non exhaustive - source principale : fiches toxicologiques de l'INRS et documents ADEME "l'observatoire des piles et accumulateurs : la situation en 2001") :

- piles électriques : bioxyde de manganèse,  
mercure  
argent  
zinc  
lithium
- résidus de broyage automobile (RBA) : métaux (fer, cuivre, aluminium, zinc)
- résidus de broyage automobile (RBA) : paillettes de peinture contenant des métaux
- batteries (RBA) : plomb  
nickel - cadmium
- accumulateurs : nickel - cadmium,  
nickel - métal hydrure,  
lithium - ion,  
plomb  
plomb - antimoine  
argent - cadmium  
antimoine  
PCB
- ampoules, tubes cathodiques : cuivre, mercure, cadmium, nickel
- peintures encres, colles, résines, matières plastiques... : PCB

### • Cas des métaux lourds

Le cas des métaux lourds a été traité plus haut.

- **Cas des PCB**

A la fin des années 70, l'utilisation des PCB a été interdite dans les systèmes ouverts (tissus, papiers, peintures, matériaux d'étanchéité). En France, leur utilisation dans les systèmes clos (isolants diélectriques, des transformateurs et condensateurs) a été limitée en 1987 aux appareils ou produits dont la teneur en PCB ne dépassait pas 0,005% en poids. Malgré cela, la persistance d'appareils anciens et la très faible biodégradabilité des PCB fait qu'ils sont encore présents dans l'environnement et peuvent se retrouver dans les déchets.

Le terme de PCB est un terme générique qui rassemble des molécules de type polychlorobiphényles. Il s'agit d'une famille de composés du biphényle comportant plusieurs atomes de chlore. En théorie, il existe 209 isomères renfermant jusqu'à 10 atomes de chlore en diverses positions, seuls certains d'entre eux pouvant être formés par chloration du biphényle. Les produits commerciaux correspondent à des mélanges complexes de certaines catégories d'isomères (par exemple, l'Arochlor 121 correspond à un mélange à 21% de chlore). Pour mémoire, le "pyralène" est un mélange de PCB et de trichlorobenzène. Ces molécules sont peu soluble dans l'eau.

On notera que les principales impuretés présentes à l'état de traces dans certains produits commerciaux à base de PCB sont des polychloronaphtalènes et polychlorodibenzofuranes.

Les PCB sont caractérisés par une grande stabilité thermique, d'autant plus importante que leur teneur en chlore est élevée. Leur pyrolyse en présence d'oxygène, à des températures comprises entre 300°C et 1 000°C, conduit à la formation de composés très toxiques, et en particulier de polychlorodibenzofuranes. En mélange avec des trichlorobenzènes, la pyrolyse peut produire également des polychlorodibenzodioxines.

<b>PCB</b>	<b>danger</b>	<b>étiquetage</b>	<b>seuil (*)</b>
biphényles chlorés (PCB)	nocif (1)	R 33 (1)	≥ 25 %
Arochlor 1232 Arochlor 1242 Arochlor 1248 Arochlor 1254 Arochlor 1260	pas de fiches (1) (2)		- -
PCB 28 PCB 44 PCB 52 PCB 101 PCB 105 PCB 118 PCB 138 PCB 153 PCB 170 PCB 180 PCB 194 PCB 209	pas de fiches (1) (2)		- -

(\*) seuils définis selon le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets

(1) Fiches toxicologiques de l'INRS

(2) source NIOSH

D'un point de vue dangerosité, les PCB en tant que tels sont qualifiés de "nocifs" (fiches toxicologiques INRS et NIOSH), ce qui ramène le seuil en PCB rendant les déchets dangereux à 25%. Ce seuil est très nettement supérieur aux teneurs autorisées en PCB dans les systèmes clos. **Après consultation du MEDD, nous proposons de retenir le seuil de 50 ppm pour qualifier les déchets de dangereux.** Ce seuil de 50 ppm correspond à celui du décret n°2001-63 du 18 janvier 2001 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination des polychlorobiphényles et polychloroterphényles.

### 9.3 Etape 3 : restriction de la famille de substance

- **Cas des métaux lourds**

Le cas des métaux lourds a été traité en détail plus haut.

Pour ce groupement de déchets, compte tenu de la diversité des origines des métaux, on prendra en compte les métaux globalement, quelle que soit leur forme chimique.

- **Cas des PCB**

Le terme de PCB recouvrant une vaste famille de molécules de type biphényles polychlorées, le plus souvent en mélange avec des solvants chlorés ou des huiles minérales, ils ne peuvent être extraits et dosés que globalement.

#### 9.4 Etape 4 : propositions techniques de vérification de la condition

- **Cas des métaux lourds**

Pour ce groupement de déchets, compte tenu de la diversité des origines des métaux, on prendra en compte les métaux globalement, quelle que soit leur forme chimique. C'est à dire qu'ils seront dosés, sans spéciation ICP (NF EN ISO 11885), après une minéralisation adéquate (par exemple HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou HNO<sub>3</sub>/HCl/HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Dans ce cas, et sous réserve de l'absence de substances dont les formules chimiques et la nature du danger diminueraient les concentrations seuils obtenues plus haut, on peut considérer qu'au-dessus des concentrations suivantes (exprimées en gramme de métal par kilo de déchet) les déchets doivent être considérés comme dangereux :

élément	sels de métaux lourds les plus pénalisants	formule chimique	concentration seuil g métal / kg déchet
Sb	trioxyde de diantimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,40 g Sb / kg
As	arsénate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	0,22 g As / kg
Cd	sulfate de Cd hydraté	3 Cd SO <sub>4</sub> , 8 H <sub>2</sub> O	0,15 g Cd / kg
Cr	chromate de Na, hydraté	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O	0,15 g Cr / kg
Cu	arsénite de cuivre	Cu As HO <sub>3</sub>	0,34 g Cu / kg
Sn	chlorure d'étain hydraté	Sn Cl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	5,26 g Sn / kg
Hg	nitrate mercurique	Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,62 g Hg / kg
Ni	sulfate de nickel hydraté	Ni SO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	0,22 g Ni / kg
Pb	arsénate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	0,84 g Pb / kg
Se	séléniate de sodium	Na <sub>2</sub> Se O <sub>4</sub>	12,55 g Se / kg
Te	tellure	pas d'informations	- - g Te / kg
Tl	sulfate de thallium	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,81 g Tl / kg

- **Cas des PCB**

Le terme de PCB recouvrant une vaste famille de molécules de type biphényles polychlorées, le plus souvent en mélange avec des solvants chlorés ou des huiles minérales, ils ne peuvent être extraits et dosés que globalement, en utilisant des mélanges commerciaux identifiés comme étalons.

Pour leur extraction et leur dosage il existe la norme XP X33-012 et la norme NF EN ISO 6468.

Des "lignes directrices pour l'identification des PCB et du matériel contenant des PCB" ont été publiées par le PNUE Substances chimiques (Programme des Nations Unies) en août 1999 sous la forme d'un guide très documenté disponible sur demande à l'adresse [chemicals@unep.ch](mailto:chemicals@unep.ch).

**PROBLEMATIQUE DE L'ATTRIBUTION DU CARACTERE  
DANGEREUX POUR CERTAINS DES DECHETS A ENTrees  
CONDITIONNELLES DE LA LISTE EUROPEENNE**

**PHASE 2 : EXPERIMENTALE**





**RE.CO.R.D.**

**ETUDE N° 03-0126/2A**

**RAPPORT FINAL**

**PROBLEMATIQUE DE L'ATTRIBUTION DU CARACTERE  
DANGEREUX POUR CERTAINS DES DECHETS A ENTrees  
CONDITIONNELLES DE LA LISTE EUROPEENNE**

**PHASE 2, EXPERIMENTALE**

**décembre 2004**

**M. ABDELGHAFOUR, J. MÉHU - POLDEN INSAVALOR**

## Sommaire

1	Rappel de la démarche .....	3
2	Application de la méthodologie au groupement G2 : .....	3
2.1	Cas des cyanures .....	4
2.2	Cas des métaux lourds.....	4
2.3	Résultats des analyses .....	5
3	Application de la méthodologie au groupement G 4 : .....	7
3.1	Résultats du programme expérimental de vérification des conditions.....	9
3.1.1	Etape A : Admissibilité en décharge de DD des déchets partiellement stabilisés ou solidifiés.....	9
3.1.2	Etape B : Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques).....	11
3.1.3	Etape C : Vérification du caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif .....	12
3.1.4	Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05).....	18
3.2	Résultats du traitement des données bibliographiques.....	20
3.3	Classement des déchets en fonction de leurs résultats .....	23
3.4	Proposition de seuils pour les coefficients CES, CESS, Snat et G1 .....	23
3.5	Conclusion : positionnement des 2 déchets testés par rapport aux conditions de classement proposées .....	24
4	Application de la méthodologie au groupement G 5 : .....	25
4.1	Cas des métaux lourds.....	25
4.2	Cas des PCB .....	25
4.3	Résultats des analyses .....	25
4.3.1	Echantillonnage au laboratoire (homogénéisation et broyage).....	25
5	Récapitulatif de la méthodologie.....	29
5.1	Application de la méthodologie au groupement G2 : .....	29
5.1.1	Analyse des cyanures .....	29
5.1.2	Cas des métaux lourds.....	29
5.2	Application de la méthodologie au groupement G 5 : .....	30
5.2.1	Cas des métaux lourds.....	30
5.2.2	Cas des PCB .....	30
5.3	Application de la méthodologie au groupement G 4 : .....	31
5.3.1	Etape A : Admissibilité en décharge de DD des déchets partiellement stabilisés ou solidifiés.....	31
5.3.2	Etape B : Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques).....	32
5.3.3	Etape C : Caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif .....	32
5.3.4	Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05).....	35
6	Conclusion générale .....	36
6.1	Application de la méthodologie au groupement G2.....	36
6.1.1	Analyse des métaux.....	36
6.1.2	Analyse des cyanures .....	36
6.1.3	Cas particulier de la double dangerosité .....	36
6.2	Application de la méthodologie au groupement G4.....	37
6.2.1	Déroulement de la méthodologie .....	37
6.3	Application de la méthodologie au groupement G5.....	37
6.3.1	Résultat des analyses.....	38

## 1 Rappel de la démarche

Cette étude a pour objectif de valider les propositions techniques issues de la phase exploratoire de l'étude 02.0126/1A sur une sélection appropriée de déchets.

L'étude exploratoire 02.0126/1A a été réalisée sur cinq groupements de déchets à entrées conditionnelles qui présentaient un intérêt stratégique au niveau français et pour les membres de RE.CO.R.D. Les déchets sélectionnés pour la phase expérimentale devaient être, de plus, faciles à obtenir auprès des industriels de RE.CO.R.D. avec les caractéristiques appropriées et en quantités suffisantes pour les études expérimentales. Par ailleurs l'intérêt des méthodes proposées a été pris en compte (disponibilité, normalisation, applicabilité à d'autres groupements,...).

Les trois groupements retenus pour cette étude 02.0126/2A sont :

### Groupement ②

**06 Déchets des procédés de la chimie minérale**  
**06 03 Déchets provenant de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques**  
06 03 11\* sels solides et solutions contenant des **cyanures**  
06 03 13\* sels solides et solutions contenant des **métaux lourds**  
06 03 14 sels solides et solutions autres que ceux visés aux rubriques 06 03 11 et 06 03 13

### Groupement ④

**19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel**  
**19 03 Déchets stabilisés/solidifiés (4)**  
19 03 04\* déchets **catalogués comme dangereux, partiellement (5) stabilisés**  
19 03 05 déchets **stabilisés** autres que ceux visés à la rubrique 19 03 04  
19 03 06\* déchets **catalogués comme dangereux, solidifiés**  
19 03 07 déchets **solidifiés** autres que ceux visés à la rubrique 19 03 06

### Groupement ⑤

**19 Déchets provenant des installations de gestion de déchets, des stations d'épuration des eaux usées hors site et de la préparation d'eau destinée à la consommation humaine et d'eau à usage industriel**  
**19 10 Déchets provenant du broyage de déchets contenant des métaux**  
19 10 03\* fraction légère des résidus de broyage et poussières contenant des **substances dangereuses**  
19 10 04 fraction légère des résidus de broyage et poussières autres que celles visées à la rubrique

## 2 Application de la méthodologie au groupement G2 :

**06 03 11\*, 06 03 13\* et 06 03 14**

Ce groupe a été le dernier étudié et nous n'avons reçu que 2 échantillons sur 3. Ces échantillons sont constitués de sels solides granulaires d'apparence homogène. Un sel d'ammonium riche en métaux (nommé « sel NH<sub>3</sub> ») et l'autre riche en cyanures (nommé ici « sel CN ») constitué de sels de trempé.

## 2.1 Cas des cyanures

De la précédente étude RECORD 02-0126/1A il ressort que si les cyanures sont dosés sans tenir compte de leur spéciation, on peut considérer qu'au-dessous de la concentration suivante (exprimée en gramme de cyanure par kilogramme de déchet sec) les déchets peuvent être considérés comme non dangereux par rapport à leur contenu en cyanures.

élément	Composé cyanuré le plus pénalisant	formule chimique	concentration seuil g métal / kg déchet
CN	Cyanure d'iode	ICN	0,17 g CN / kg

Sachant que les valeurs seuils sont différentes selon le composé cyanuré (voir le tableau ci-dessous) et que la spéciation de tous les composés cyanurés n'est pas réalisable, la solution à moindre coût lorsque la teneur pour un déchet est supérieure au seuil ci-dessus est de vérifier l'absence d'iode. En effet en absence de cyanure d'iode, le seuil le plus contraignant est de 0,40 g/kg pour le cyanure de potassium. En revanche, on ne pourra pas appliquer ce raisonnement car le potassium est très répandu et présent dans la majorité des déchets.

### Seuil de dangerosité pour les composés cyanurés répertoriés comme dangereux

composés du cyanure	Formule chimique	Concentration seuil g CN / kg déchet
cyanure d'hydrogène	H CN	1,00 g /kg
cyanure de sodium	Na CN	0,53 g /kg
cyanure de potassium	K CN	0,40 g /kg
cyanure d'iode	I CN	0,17 g /kg
cyanure de cadmium	Cd CN	- -
chlorure cyanurique	C <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	84,6 g /kg
hexacyanoferrate (III) de K	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	- -
hexacyanoferrate (IV <sup>-</sup> ) de K	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], 3H <sub>2</sub> O	- -

## 2.2 Cas des métaux lourds

De même pour les métaux lourds, lorsque ils sont dosés sous forme élémentaire, les concentrations seuils retenues dans le cadre de la précédente étude, en deçà desquelles le déchet est non dangereux par rapport aux métaux lourds, sont rassemblées dans le tableau suivant :

### Seuil de dangerosité pour les métaux lourds répertoriés comme dangereux

élément	sels de métaux lourds les plus pénalisants	formule chimique	concentration seuil g métal / kg déchet
Sb	trioxyde de diantimoine	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,40 g Sb / kg
As	arséniate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	0,22 g As / kg
Cd	sulfate de Cd hydraté	3 Cd SO <sub>4</sub> , 8 H <sub>2</sub> O	0,15 g Cd / kg
Cr	chromate de Na, hydraté	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , 10 H <sub>2</sub> O	0,15 g Cr / kg
Cu	arsénite de cuivre	Cu As HO <sub>3</sub>	0,34 g Cu / kg
Sn	chlorure d'étain hydraté	Sn Cl <sub>2</sub> , 2 H <sub>2</sub> O	5,26 g Sn / kg
Hg	nitrate mercurique	Hg (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,62 g Hg / kg
Ni	sulfate de nickel hydraté	Ni SO <sub>4</sub> , 6 H <sub>2</sub> O	0,22 g Ni / kg
Pb	arséniate de plomb anhydre	Pb H As O <sub>4</sub>	0,84 g Pb / kg
Se	séléniate de sodium	Na <sub>2</sub> Se O <sub>4</sub>	12,55 g Se / kg
Te	tellure	pas d'informations	- - g Te / kg
Tl	sulfate de thallium	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,81 g Tl / kg

## 2.3 Résultats des analyses

### Echantillonnage au laboratoire (homogénéisation)

L'un des échantillons référencé (Sel NH<sub>3</sub>) présentait une granulométrie régulière et fine et n'a pas nécessité de broyage. Le second référencé (Sel CN) se présentait sous forme de cailloux concassés de 2 à 3 cm de diamètre et semblait être produit à partir de deux pâtes de couleurs beige et crème. Du fait de la présence des cyanures, toutes les opérations ont été réalisées sous une hotte bien ventilée.

L'extraction et l'analyse des cyanures ont été réalisées selon les normes NF T 90-107 et NF T 90-108.

### Minéralisation pour analyse du contenu total en métaux

Les minéralisations ont été réalisées dans l'esprit de la norme NF EN 13 657 avec une étape supplémentaire. Ces échantillons étant des sels probablement très solubles et potentiellement riches en cyanures, nous avons introduit les déchets puis de l'eau déminéralisée dans un ballon en téflon. Nous avons agité le mélange durant 4h. A l'issue de cette échéance, l'un des déchets (sel NH<sub>3</sub>) est entièrement dissout. Nous avons donc ajouté juste assez d'acide pour l'amener à pH 4 afin d'éliminer les cyanures éventuels et de stabiliser les métaux. Pour le second (sel CN), non entièrement dissous, de l'eau régale a été ajoutée à la burette afin d'éviter un dégagement brutal de gaz.

### Extraction et analyse des cyanures

L'extraction des cyanures fait partie de la norme d'analyse. L'échantillon liquide ou solide est mis en contact dans une solution contenant du sulfate de cuivre, du chlorure d'étain et de l'acide sulfurique. La décomposition des cyanures est accélérée par chauffage à reflux. Le gaz cyanhydrique libéré est recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Lors de l'extraction des cyanures du (sel CN), l'ajout de l'acide provoquait un important dégagement gazeux. L'ampleur de ce phénomène étant inhabituelle lors des analyses classiques de cyanures, le technicien du laboratoire d'analyse a pensé plutôt à des carbonates et n'a pas tenu compte des pertes de captage de gaz lors de ce dégazage intensif. Après l'identification de la source d'erreur, l'acide a été ajouté progressivement après le raccordement du ballon d'extraction au système d'aspiration des gaz.

### Résultats des analyses en métaux et cyanures

Teneur en mg/kg	ld	Sel NH <sub>3</sub>	Sel CN	SD*
<b>Arsenic</b>	0,001	< 0,096	3,675	220
<b>Cadmium</b>	0,005	< 0,48	3204	150
<b>Chrome</b>	0,002	< 0,192	233	150
<b>Cuivre</b>	0,002	1,918	103	340
<b>Mercure</b>	0,0005			620
<b>Nickel</b>	0,002	< 0,192	3044	220
<b>Plomb</b>	0,005	< 0,48	95,7	840
<b>Antimoine</b>	0,005	< 0,48	2,642	8 400
<b>Sélénium</b>	0,002	< 0,192	< 0,23	12 550
<b>Etain</b>	0,02	< 1,918	< 2,297	5 260
<b>Tellure</b>	0,4	< 38,369	< 45,94	//
<b>Thallium</b>	0,01	< 0,959	< 1,149	810
<b>Cyanures libres</b>		0,3	9 639	170
<b>Cyanures totaux</b>		2,2	14 196,7	170

\* SD = seuil de dangerosité

Les valeurs supérieures aux seuils de dangerosité sont grisées.

## Conclusions

Au vu de ces résultats le sel  $\text{NH}_3$  peut être classé non dangereux.

En revanche d'après ces résultats le sel CN est doublement dangereux, vis à vis de sa teneur en métaux et vis à vis de sa teneur en cyanures. Il pourrait et devrait être classé dans les 2 catégories dangereuses 06 03 11\* et 06 03 13\*. Cette double classification soulève une interrogation : Lorsque nous sommes amenés à remplir un imprimé standard où le numéro de classification est à entrer dans un cadre juste suffisant (sept cases) lequel des deux devons-nous entrer ?

Il nous semble que pour éviter d'avoir à créer une catégorie spécifique pour les déchets doublement dangereux, compte tenu de la spécificité des cyanures pouvant conduire à une atteinte aigue à la santé des personnes manipulant les déchets, qu'il faut privilégier le classement selon la présence ou nom des cyanures. Ainsi le code 06 03 13\* serait à réserver aux sels solides et solutions contenant des métaux lourds mais ne contenant pas de cyanures (au dessus du seuil).

### **3 Application de la méthodologie au groupement G 4 :**

**19 03 04\*, 19 03 05, 19 03 06\***

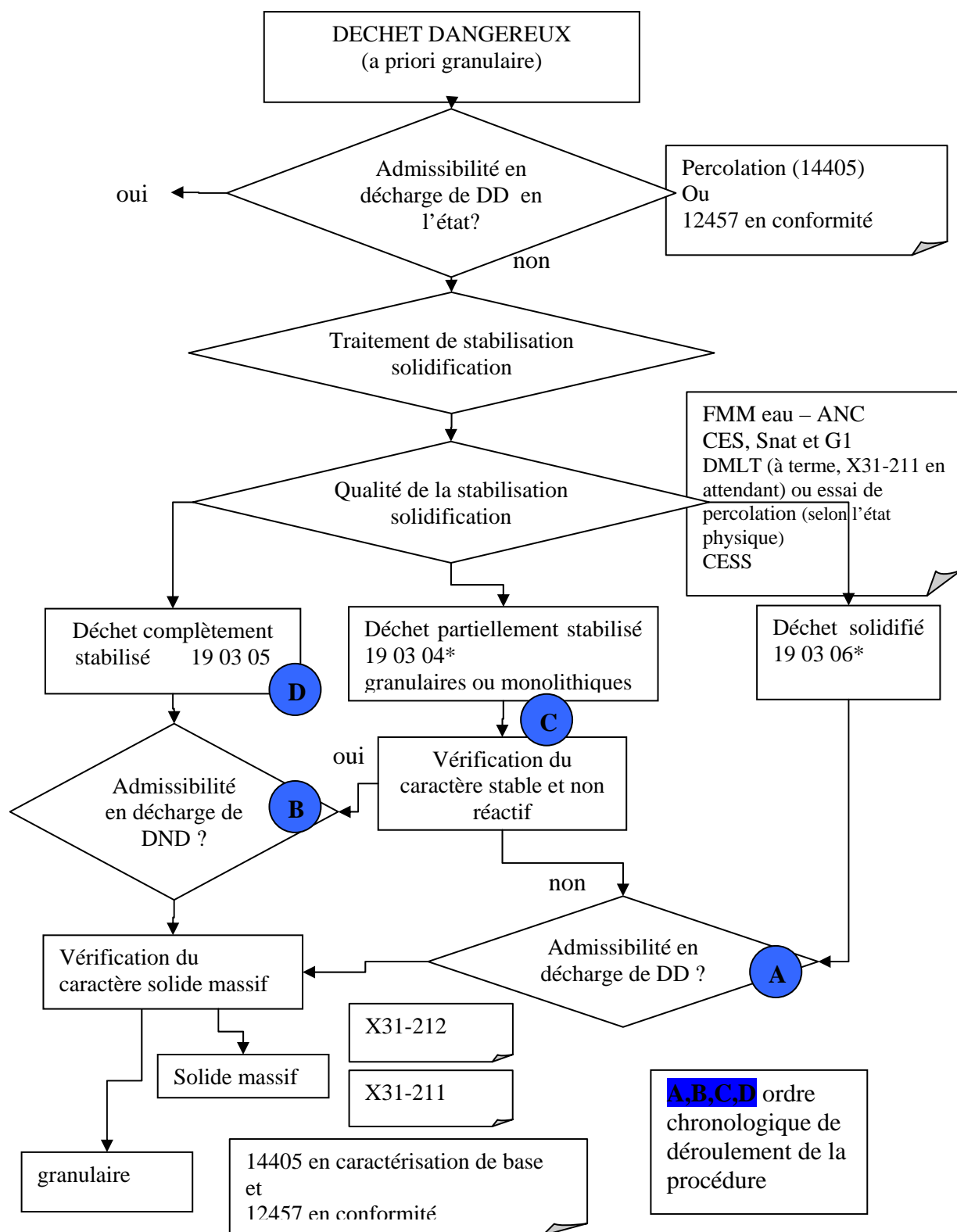
Pour ce groupe il était prévu initialement d'étudier deux déchets stabilisés chimiquement et deux déchets stabilisés par solidification. L'étude expérimentale de ces 2 derniers a été remplacée en accord avec le comité de pilotage principalement par l'exploitation de données bibliographiques fourni par SITA & POLDEN et la réalisation de quelques essais complémentaires.

La méthodologie proposée pour ce groupe doit permettre de vérifier le positionnement vis-à-vis de trois catégories correspondant à différentes qualités de rétention physique et/ou chimique des éléments polluants à partir de déchets initialement dangereux. Le but dans cette étude est de mettre en oeuvre toute la procédure. Nous commencerons par le niveau le plus bas afin d'amener à chaque étape les résultats complémentaires nécessaires selon l'organigramme présenté page suivante. Dans la logique du programme, il n'est pas nécessaire de mettre en oeuvre des essais sophistiqués (tels que ANC, FMM,...) sur des déchets qui ne seraient pas déjà admissibles dans la catégorie de décharges à laquelle ils peuvent prétendre. Par conséquent c'est toujours par l'admissibilité en décharge (de DD ou de DND) que commence la procédure pour chacune des catégories et dans le cas positif, on poursuit par la vérification des conditions de statut (partiellement, stabilisé, complètement stabilisé, stable et non réactifs,...).

Comme nous sommes encore dans une phase exploratoire nous nous emploierons à déterminer les limites et frontières de ces différentes catégories.

Pour l'admission des déchets solidifiés en décharge nous avons été confrontés au problème de l'absence d'un essai de caractérisation de base au niveau européen. Celui-ci est en cours de développement au WG6 du CEN TC 292, mais il ne sera pas disponible avant 2005. Tout en étant conscient de l'hétérogénéité de la démarche et de son côté insatisfaisant, nous avons fait le choix pour les déchets granulaires, de la caractérisation de base selon la Directive (donc sur la base de l'essai de percolation TS14405, sachant que pour la France le seul essai mentionné dans la réglementation est l'essai de conformité EN 12457) et pour les déchets massifs, de la caractérisation de conformité selon la réglementation française en vigueur (**l'arrêté du 30 décembre 2002 transposant la Directive Décharge et la décision du 19/12/02 pour les déchets dangereux**) sur la base de l'**X31-211 (une fois 24h)** qui sera à terme remplacé par l'essai de conformité en cours de normalisation au WG2 du CEN TC 292.

SCHEMA DE PRINCIPE DE DETERMINATION DU CARACTERE DANGEREUX D'UN DECHET INITIALEMENT DANGEREUX STABILISE/SOLIDIFIE





Les différentes catégories et les procédures associées sont :

### 3.1 Résultats du programme expérimental de vérification des conditions

#### 3.1.1 Etape A : Admissibilité en décharge de DD des déchets partiellement stabilisés ou solidifiés

##### 3.1.1.1 DD solidifiés (19 03 06\*) (monolithiques)

Actuellement en France pour qu'un déchet monolithique accède en centre de stockage de classe 1 il suffit, en plus de la vérification du caractère solide massif, de vérifier la condition suivante :

Admissibilité en décharge de D	<b>X31-211 (une fois 24h) à confronter aux seuils de l'arrêté du 30 décembre 2002 transposant la Directive Décharge et la décision du 19/12/02 pour les déchets dangereux</b>
--------------------------------	---

Les solidifiés dans cette catégorie sont ceux pour lesquels la transformation chimique des composés n'a pas été suffisante, c'est à dire pas de diminution significative de la disponibilité des polluants sur le solidifié broyé mais pour lesquels l'effet de la structure a permis de limiter la dynamique de relargage (justifiant l'application de la solidification sans laquelle le déchet non traité n'aurait pas été admissible en décharge pour DD).

Par opposition, les solidifiés pour lesquels on observe une diminution significative de la disponibilité des polluants sur le solidifié broyé peuvent prétendre au statut de partiellement voire de complètement stabilisés.

Les seuils de l'arrêté français à confronter aux résultats sont ceux de la directive décharge pour DD pour le ratio L/S = 10 l/kg

#### Valeurs limites en matière de lixiviation de la décision du 19/12/02 pour les déchets dangereux

Composants	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr total	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Chlorure	17000	25000	15000
Fluorure	200	500	120
Sulfate	25000	50000	17000
COT sur éluat*	480	1000	320
FS (fraction soluble)	70000	100000	-

NB : Tous les tableaux de seuils pour les différentes catégories de déchets donnés dans l'annexe « Critères et procédures d'admission des déchets en décharge » de la décision du 19/12/02 comporte trois colonnes de chiffres. Les deux premières correspondent aux seuils donnés en mg/kg de matière sèche pour les ratios L/S de 2 et 10. Ces seuils sont les mêmes pour l'essai de lixiviation de conformité EN 12457 et pour l'essai de percolation de caractérisation de base en colonne TS 14405.

La troisième colonne comporte les seuils donnés en mg/l pour le ratio L/S de 0,1 et concerne seulement l'essai de percolation.

Cette étape n'a pas été réalisée dans le cadre de ce programme.

### 3.1.1.2 DD partiellement stabilisés (19 03 04\*) (granulaires ou monolithiques)

Nota Bene : dans les notes 4 & 5 de la liste européenne, la notion de « stabilisation » est présentée comme antinomique avec la « solidification », considérée abusivement comme n'engendrant pas de modification du potentiel polluant des espèces dangereuses mais se limitant à une rétention physique. La réalité est que dans la quasi totalité des procédés de solidification, interviennent des mécanismes de modification/incorporation des espèces dangereuses relevant pleinement de la stabilisation au sens de la liste.

L'admissibilité en décharge des déchets partiellement stabilisés sous forme monolithique sera testée selon 3.1.1.

Le présent chapitre vise donc à vérifier l'admissibilité en décharge des déchets partiellement stabilisés granulaires.

Les conditions minimales (réglementaires) à vérifier, pour accéder en centre de stockage de déchet dangereux pour déchet granulaire sont :

Admissibilité en décharge de DD	<b>essai de percolation</b> à confronter aux seuils aux seuils DD de la Décision (caractérisation de base) Pour la France, la procédure de caractérisation de base n'est pas précisée dans la réglementation. Seul est mentionné l'essai de lixiviation EN 12 457 (essai de conformité)
---------------------------------	--

### Résultats expérimentaux sur des fines de RBA et des sédiments fluviaux, tous deux traités chimiquement

Les tableaux de résultats sont présentés en annexe pour les deux déchets. Toutes les valeurs mesurées pour le ratio L/S 0,1 (Co en mg/l) et les quantités extraites calculées pour les ratios L/S cumulés 2 et 10 sont largement inférieures aux seuils DD de la Décision.

Les quantités extraites en polluants par l'essai de lixiviation EN12457-2 (ratio L/S 10) sont également largement inférieures aux seuils sauf la quantité de plomb extraite pour les RBA (114 mg/kg) pour un seuil de 50 mg/kg.

### Conclusions

Ces deux déchets seraient donc en regard de la décision et par rapport aux éléments analysés, admissibles en décharge de déchets dangereux en tant que DD partiellement stabilisés si on se réfère aux résultats de l'essai de percolation. En revanche, si l'on se réfère aux résultats de l'essai de lixiviation de conformité, les RBA seraient non admissibles à cause de leur fraction lixiviable en plomb.

Ce cas de figure peut se présenter assez souvent pour les éléments sensibles au pH et pour les déchets dont le pH initial est proche des extrêmes (< 4 ou > 11). Lors de la percolation le pH peut évoluer rapidement du fait que les éléments basiques sont extraits du réacteur alors que pour la lixiviation en batch ces éléments restent dans le réacteur et maintiennent le pH. On observe toutefois dans ce cas que le pH ne baisse que modérément (voir p 36) et que le premier extrait à un pH de 12,47 légèrement supérieur à celui de l'éluat 12 457 est pourtant moins concentré. Il peut s'agir dans ce cas d'une hétérogénéité de l'échantillon ou de l'effet de l'agitation (présente dans l'essai de lixiviation et absente dans la percolation).

En absence d'une clarification pour les seuils à respecter entre caractérisation de base et vérification de la conformité, il convient a priori que les résultats des deux essais respectent les seuils (position généralement admise par les participants aux groupes de travail GT2 et GT6 de l'X30D de l'AFNOR).

### 3.1.2 Etape B : Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04\*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques)

Pour faire partie de cette catégorie, les déchets doivent faire la preuve d'un meilleur niveau de rétention des polluants que les deux précédentes catégories.

Rien ne s'oppose à ce que les déchets ayant subi un traitement de solidification revendiquent le statut de « stables et non réactifs » mais ils doivent avoir d'après nous fait la preuve d'un minimum de rétention chimique et appartenir de ce fait à la catégorie des partiellement stabilisés monolithiques et non pas au « seulement » solidifiés.

Les résultats obtenus par l'un ou l'autre des essais de lixiviation selon que le déchet est massif ou non, doivent de plus satisfaire aux seuils DND de la décision.

Admissibilité en décharge de DND	<b>essai de percolation ou X31-211</b> (selon l'état physique) à confronter aux seuils <b>DND</b> de la Décision (seuil à L/S 10 pour l'X31-211)
----------------------------------	--

Valeurs limites en matière de lixiviation de la décision pour les déchets non dangereux stockés dans les mêmes alvéoles que les déchets dangereux « stables et non réactifs ».

Ces valeurs sont les mêmes pour les déchets dangereux « stables et non réactifs » admissibles en décharge pour déchets non dangereux.

Composants	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Chlorure	10000	15000	8500
Fluorure	60	150	40
Sulfate	10000	20000	7000
COT sur éluat*	380	800	250
FS (fraction soluble)**	40000	60000	

Comme précédemment cette démarche n'a été appliquée que sur des déchets stabilisés chimiquement, sous forme granulaire.

### Résultats expérimentaux sur des fines de RBA et des sédiments fluviaux traités chimiquement

Les tableaux de résultats sont les mêmes que précédemment, ils sont présentés en annexe pour les deux déchets. Pour les sédiments traités seule une valeur, correspondant à la quantité extraite en cadmium pour le ratio L/S 2, est supérieure au seuil DND correspondant de la Décision. Les fines de RBA traitées présentent pour le ratio L/S 0,1 (Co en mg/l) trois valeurs supérieures aux seuils DND de la Décision (6,05 mg/l de plomb pour un seuil de 3 ; 0,167 mg/l d'antimoine pour un seuil de 0,15 et 0,32 mg/l de sélénium pour un seuil de 0,2). Les quantités extraites calculées pour les ratios cumulés L/S 2 et 10 présentent des valeurs supérieures aux seuils DND de la Décision seulement pour le plomb pour lequel les valeurs sont respectivement de 11,7 et 13,12 mg/kg pour des seuils de 5 et 10 mg/kg.

### Conclusion intermédiaire (admissibilité en décharge de DND)

En regard de la Décision ces deux déchets ne sont donc pas admissibles en décharge pour DND. A ce stade il serait a priori inutile de mettre en oeuvre le reste de la procédure puisque quels que soient les résultats ces déchets dans leur état actuel ne peuvent être dirigés qu'en décharge pour DD.

En revanche, dans le cadre de cette étude nous poursuivons la démarche en vérifiant si ces déchets dangereux, théoriquement non admissibles en DND pourraient revendiquer le statut de « stables et non réactifs ».

### **3.1.3 Etape C : Vérification du caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif**

A ce stade de la méthodologie, on se propose de vérifier que le déchet traité présente une stabilisation chimique des polluants du déchet initial et une atténuation significative du relargage à moyen terme. Les 2 conditions à vérifier sont :

Transformation et stabilisation chimique <b>partielle</b> des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES, et ANC</b> pour détermination des <b>Snat, G1</b> , supérieurs à des valeurs à définir
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>DMLT ou essai de percolation (selon l'état physique)</b> pour détermination des <b>CESS minimal</b> et un critère attestant de l'atténuation progressive minimale du terme source

Ces deux conditions sont issues en fait de deux réglementations différentes, la première (notion de stabilisation partielle) est issue de la liste européenne elle-même (décret du 18 avril 2002) alors que la deuxième (stables et non réactifs) vient de la directive décharge. Elles correspondent toutefois au même concept de stabilisation chimique des polluants conduisant à une limitation effective et pérenne de l'émission de substances dangereuses dans l'environnement. La première est toutefois limitée à l'aspect chimique alors que la seconde englobe le comportement à la lixiviation dans son ensemble.

### **Coefficients d'Efficacité de la Stabilisation chimique (CES)**

Le calcul des Coefficients d'Efficacité de la Stabilisation chimique (CES) est basé sur les résultats de deux essais FMM à l'eau sur le déchet brut et sur le déchet traité. Le coefficient pour un élément chimique j est calculé avec la formule suivante :

$$CES_j = [ Q_r \text{ brut}_j - Q_r \text{ Stab}_j ] / Q_r \text{ brut}_j$$

Avec  $Q_r \text{ Brut}$  = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet brut broyé

Qr Stab = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet stabilisé (éventuellement ramené <1mm) (essai FMM).

Les fractions extraites sont bien sûr exprimées en fonction de la masse sèche de déchet brut dans les deux cas. Cette définition représente un rendement qui peut être positif, nul ou négatif et qui peut être exprimé en pourcentage et faciliter ainsi l'interprétation. Les valeurs de CES appartiennent à l'intervalle [+1, -∞[ ou [+100%, -∞[ et représente le taux ou le pourcentage d'efficacité ou de rétention.

#### Interprétation des valeurs de CES

- Lorsque le CES d'un élément est **positif** cela correspond à une **réelle stabilisation chimique**, le taux d'amélioration de la rétention de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du CES lorsqu'il est exprimé en pourcentage ;
- Lorsque le CES d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur cet élément ;
- Lorsque le CES d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

Les coefficients étudiés dans le cadre de ce travail sont destinés à quantifier l'efficacité du traitement de stabilisation. Dans le cas où ce traitement comprend une phase d'extraction, il faudrait si possible utiliser comme déchet brut, le résidu de l'extraction. Dans le cas contraire, il est convenu de réaliser en plus des essais précédents, deux analyses du contenu total en polluant sur les deux déchets brut et traité. Il faut ensuite déduire cette fraction extraite (égale à la différence entre les deux contenus totaux) de la fraction lixiviable du déchet brut pour déterminer la fraction lixiviable du résidu de l'extraction.

C'est cette nouvelle fraction disponible sur le déchet après extraction qui sera prise en compte pour le calcul des coefficients d'efficacité. Ainsi si toute la fraction saline a été extraite l'efficacité de la stabilisation de la fraction résiduelle ne sera jugée que sur l'effet observé sur cette fraction résiduelle.

Afin d'éviter d'établir des diagnostics sur la base de résultats éventuellement entachés d'erreurs d'échantillonnage et d'analyses, les coefficients issus de faibles concentrations (inférieures à trois fois la limite de quantification) devraient être signalés au moins lorsque les concentrations ne figurent pas sur le même tableau de résultats. Cette décision a été prise par le comité de pilotage suite à divers calculs.

Par ailleurs, la majorité des analyses effectuées sur les deux déchets bruts, (voir les résultats en annexe), est inférieure aux limites de détection et ne permettent donc pas de calcul de CES. Il faut noter que les déchets bruts étaient chargés en polluants organiques non pris en compte ici.

#### Tableau de calcul des coefficients CES

Élément	Id	Teneur en mg/l sur sédiments		CES Sédiments traités	Teneur en mg/l sur RBA		CES RBA traités
		brut	traité		brut	traité	
Arsenic	0,001	0,016	0,018	8,64%	< ld	< ld	71,90%
Cadmium	0,005	0,023	< ld	82,35%	< ld	< ld	//
Chrome	0,002	< ld	0,025	-915%	0,013	0,002	95,68%
Cuivre	0,002	< ld	< ld	//	< ld	< ld	//
Nickel	0,002	0,018	< ld	90,98%	< ld	< ld	//
Plomb	0,005	< ld	< ld	//	0,035	0,763	-513%
Antimoine	0,005	< ld	< ld	//	0,007	0,081	-225%
Sélénium	0,002	< ld	< ld	//	< ld	0,018	-153%
Etain	0,020	< ld	< ld	//	< ld	< ld	//
Tellure	0,005	< ld	< ld	//	< ld	< ld	//
Thallium	0,010	< ld	< ld	//	< ld	< ld	//

On peut raisonnablement penser que toute valeur négative (relargage supérieur après stabilisation) pourrait être éliminatoire, et que par ailleurs pour les principaux polluants (ou pour un nombre minimal de polluants) la rétention doit dépasser 0,5 (50%) pour qu'un déchet soit considéré comme stable et non réactif vis-à-vis de ce critère.

### Coefficients Snat & G1

Comme pour les CES, dans le calcul des coefficients ci-dessous (Snat & G1), les concentrations inférieures à la limite de quantification ont été remplacées par cette valeur.

L'amélioration de la Solubilité (Snat) des polluants à pH naturel après traitement, est calculée sur la base des concentrations observées sur les résultats de ANC (TS 14429) pour le pH naturel avant et après traitement. Ce coefficient pour un élément donné j est calculé de la même façon que précédemment :

$$\text{Snat}_j = [ \text{Dnat brut}_j - \text{Dnat Stab}_j ] / \text{Dnat brut}_j$$

Avec Dnat Brut = la disponibilité de l'élément j du déchet brut mg/l

Dnat Stab = la disponibilité de l'élément j du déchet stabilisé en mg/l

Les fractions extraites sont ici exprimées en mg/l dans les deux cas et ne tiennent pas compte des ajouts éventuels lors du traitement. Comme pour les CES cette définition représente un rendement qui peut être positif, nul ou négatif et qui peut être exprimé en pourcentage et faciliter ainsi l'interprétation. Les valeurs des Snat appartiennent à l'intervalle [+1, -∞[ ou [+100%, -∞[ et représente le taux ou le pourcentage d'efficacité ou de rétention.

#### Interprétation des valeurs des Snat

- Lorsque le Snat d'un élément est **positif** cela correspond à une **réelle diminution de la disponibilité en cet élément**, le taux d'amélioration de la disponibilité de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du Snat lorsqu'il est exprimé en pourcentage ;
- Lorsque le Snat d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur la disponibilité de cet élément ;
- Lorsque le Snat d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

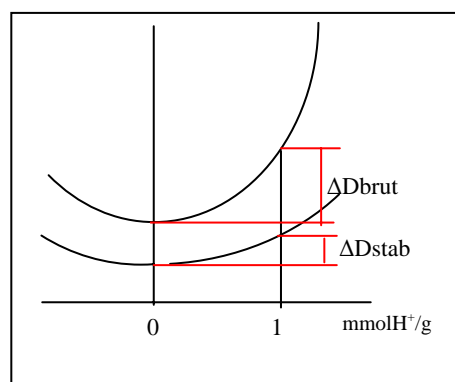
Les Gains (G1) en stabilité sont calculés après ajouts de 1mmol/g d'acide ou de soude aux déchets avant et après traitement. Néanmoins ces derniers ne sont pris en compte que lorsque les pH des éluats sont compris entre 4 et 12. Les valeurs sont éventuellement lues sur les courbes ANC.

Le gain en stabilité G1 pour un élément (à réserver à ceux qui sont considérés comme polluant et sensibles au pH) j est exprimé à l'aide des différences de solubilités observées lors de l'ajout de 1mmol d'H<sup>+</sup> ou d'OH<sup>-</sup> par gramme et les solubilités à pH naturel respectivement pour le déchet non traité et le déchet traité.

Nous avons proposé la formule suivante :

$$G1_j = \frac{[ \text{D1 brut}_j - \text{Dnat brut}_j ] - [ \text{D1 Stab}_j - \text{Dnat Stab}_j ]}{[ \text{D1 brut}_j - \text{Dnat brut}_j ]}$$

$$G1_j = 1 - \frac{[ \text{D1 Stab}_j - \text{Dnat Stab}_j ]}{[ \text{D1 brut}_j - \text{Dnat brut}_j ]}$$



Avec Dnat brut = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé à pH naturel en mg/l  
D1 brutj = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé après ajout de 1 mmol H<sup>+</sup>/g (essai ANC) en mg/l  
Dnat Stab = la disponibilité de l'élément j à pH naturel du déchet stabilisé broyé en mg/l  
D1 Stab = la disponibilité de l'élément j du déchet stabilisé broyé après ajout de 1 mmol H<sup>+</sup>/g (essai ANC) en mg/l

Les résultats sont ici exprimés en mg/l. Bien que cette définition ressemble à celle des Snat, elle est représentée par une soustraction de deux soustractions qui est divisée par une soustraction. Cette configuration conduit dans diverses situations à un résultat aberrant. Cette formule donne un résultat correct est significatif dans le cas suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dnat Stabj} < \text{Dnat brutj} \\ \text{D1 StabJ} < \text{D1 brutj.} \end{array} \right\}$$

Hors de ces conditions le gain est négatif

Dans ces conditions un G1 de 0,5 (50% de gain) pourrait être considéré comme significatif.

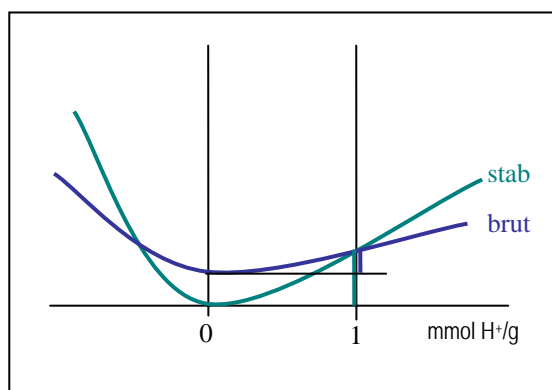
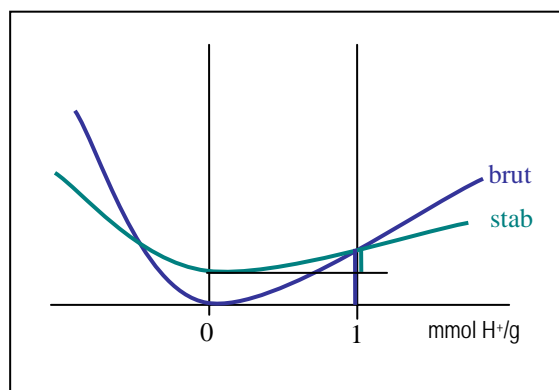
La vérification de ces conditions ramène la définition du G1 à celle d'un rendement qui peut être positif, nul ou négatif et qui peut être exprimé en pourcentage et faciliter ainsi son interprétation. Par contre dans ce cas contrairement Snat et CES le G1 peut être supérieur à 1 soit à 100%.

Interprétation des valeurs de G1

- Lorsque le G1 d'un élément est **positif** cela correspond à un **réel gain**, le taux d'amélioration du gain de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du G1 lorsqu'il est exprimé en pourcentage ;
- Lorsque le G1 d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur cet élément ;
- Lorsque le G1 d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

Voici deux cas de résultats aberrants hors des conditions de validité du G1.

Par exemple, sur le schéma ci-dessous à gauche, on observe que la disponibilité de l'élément j sur stabilisé avec ajout de 1 mmol H<sup>+</sup>/g est égale à celle sur le brut avec ajout de 1 mmol H<sup>+</sup>/g alors que la faible variation sur stabilisé conduit à un coefficient G1 positif. Dans ce cas on n'a rien gagné en relargage avec ajout car globalement le déchet stabilisé est plus polluant.



Par opposition sur le schéma de droite la variation sur stabilisé est plus importante ce qui conduit à un G1 négatif alors que le relargage est globalement inférieur à celui sur brut

Les règles appliquées pour le calcul de ces coefficients S<sub>nat</sub> et G1 sont les suivantes :

- lorsque les quatre valeurs D<sub>nat</sub> brut et D1 brut ainsi que D<sub>nat</sub> stab et D1 stab, sont < ld, les coefficients ne sont pas calculés (signe //).

Et seulement pour G1

- lorsque seulement les deux valeurs D<sub>nat</sub> brut et D1 brut sont < ld, les coefficients ne sont pas calculés. Le résultat est indiqué par (<<).
- Lorsque S<sub>nat</sub> est > 0 et la teneur D 1 brut est < ld les coefficients sont indiqués par (<)..
- lorsque S<sub>nat</sub> est < 0 (disponibilité des polluants à pH nat sur stabilisé est supérieure à celle sur brut), les coefficients G1 ne sont pas calculés (signe /).

Tableau de calcul des coefficients S<sub>nat</sub> et G1 pour les sédiments traités

Elément	ld*	RBA brut		RBA traité		S <sub>nat</sub>	G1
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g		
Arsenic	0,001	< ld	1,960	< ld	0,013	0,00%	99,4%
Cadmium	0,005	< ld	2,300	0,029	0,071	-480%	/
Chrome	0,002	0,022	< ld	0,020	< ld	9,09%	<
Cuivre	0,002	0,021	4,000	0,550	0,009	-2519%	/
Nickel	0,002	< ld	2,000	0,041	0,078	-1950%	/
Plomb	0,005	11,4	1,520	0,014	0,010	99,88%	100%
Antimoine	0,005	< ld	1,650	0,036	0,024	-620%	/
Antimoine	0,002	0,037	0,094	< ld	< ld	94,59%	100%
Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//

Tableau de calcul des coefficients S<sub>nat</sub> et G1 pour les RBA traités

Elément	ld*	Sédim	brut	Sédim	traité	S <sub>nat</sub>	G1
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g		
Arsenic	0,001	< ld	0,032	0,020	0,900	-1900%	/
Cadmium	0,005	2,59	0,973	< ld	0,745	99,81%	146%
Chrome	0,002	< ld	< ld	0,142	< ld	-7000%	/
Cuivre	0,002	0,654	< ld	< ld	0,005	99,69%	<
Nickel	0,002	2,32	0,902	< ld	0,704	99,91%	150%
Plomb	0,005	0,581	0,032	< ld	< ld	99,14%	100%
Antimoine	0,005	0,026	< ld	0,008	< ld	69,23%	<
Sélénium	0,002	< ld	0,013	0,061	0,093	-2950%	/
Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//

Conclusion intermédiaire (coefficient de stabilité et non réactivité S<sub>nat</sub> et G1)

Pour les deux déchets hormis les éléments présentant un S<sub>nat</sub> négatif (cadmium, cuivre, nickel & antimoine pour les RBA et arsenic, chrome & sélénium pour les sédiments) les autres éléments présentent de gains (G1) en majorité proche des 100%. Néanmoins les S<sub>nat</sub> sont fortement négatifs et sont dus pour certains à des concentrations significatives (40 à 100 µg/l) et les deux déchets ne peuvent être considérés comme partiellement stabilisés.



## Atténuation significative du relargage à moyen et long terme

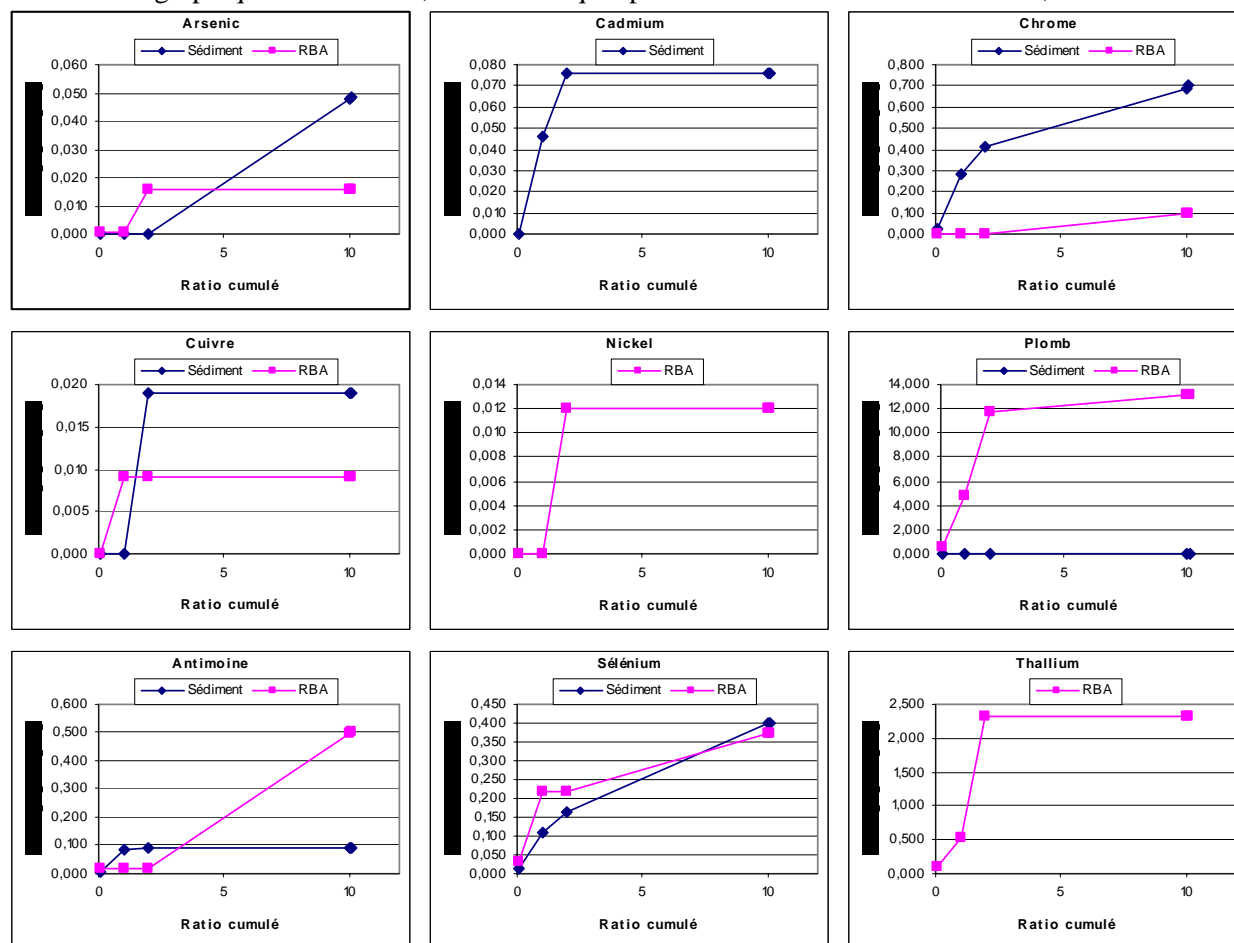
On peut considérer qu'il y a une atténuation significative si lors de l'essai de percolation on atteint un plateau ce qui peut être défini par exemple par un rapport entre les quantités extraites aux ratios L/S 2 & 10. On peut considérer que l'atténuation est suffisante si le rapport entre les quantités extraites aux ratios L/S = 10 et L/S = 2  $Q(L/S=10)/Q(L/S=2) < 2$ . Pour le long terme, l'atténuation sera suffisante si en plus la concentration pour le ratio L/S = 10,1 est inférieure à la concentration pour le ratio L/S 10.

En effet, si  $Q(L/S=10)/Q(L/S=2) < 2$  cela veut dire que pour 1 kg sec de déchet la quantité d'un polluant donné extraite par les deux premiers litres de lixiviant est supérieure à la quantité extraite par les huit litres de lixiviant suivant. Cela équivaut à une extraction quasi-totale de la fraction labile. Le cinquième éluat correspondant au ratio cumulé de L/S = 10,1 est réalisé par circulation durant 72h d'un ratio L/S = 0,1. Le but de cette circulation est une mise à l'équilibre. Elle permet l'augmentation de la concentration des éléments qui étaient limités par l'effet dynamique. Par contre les éléments réellement épuisés ou limités par leur solubilité gardent des concentrations stables. Les valeurs de ces dernières (ratio non cumulé L/S = 0,1) sont bien sûr plus faibles comparées à celles moyennes de l'éluat précédent (ratio non cumulé L/S = 8). L'augmentation de la teneur dans le cinquième éluat signifie la non atténuation de cet élément.

Pour les éléments qui pour un effet d'ions communs ou autre ne sont relargués qu'à partir du ratio L/S 2 seule leur teneur pour le ratio L/S = 10,1 peut être utilisée (cas de l'arsenic pour les sédiments et de l'antimoine pour les RBA).

### Conclusion intermédiaire (atténuation du relargage)

Au vu des graphiques ci-dessous, il ressort que pour les sédiments : le cadmium, le cuivre et



l'antimoine et pour les RBA, l'arsenic, le cuivre le nickel, le plomb et le thallium ont atteint un

plateau et donc leur relargage à moyen terme est atténué. En revanche le chrome pour les sédiments et sélénium pour les RBA ne présentent pas un plateau mais une tendance asymptotique et un rapport  $Q(L/S = 10) / Q(L/S = 2) < 2$ . On considère donc qu'ils présentent une atténuation significative à moyen terme. Le sélénium pour les sédiments ne présente pas d'atténuation significative, le rapport  $Q(L/S = 10) / Q(L/S = 2) > 2$ .

On note à partir de ces graphiques que l'arsenic pour les sédiments et antimoine & le chrome pour les RBA présentent des concentration inférieures aux seuils de détection jusqu'au ratio de 2. La teneur en arsenic reste stable entre les ratios 10 et 10,1 et celle de antimoine & du chrome présentent une augmentation. Pour les trois éléments, on ne peut pas conclure sur une atténuation à long ou moyen terme.

n°	Elément	ld	Concentration en mg/l			
			RBA		Sédiments	
			L/S = 10	L/S = 10,1	L/S = 10	L/S = 10,1
1	Arsenic	0,001	< ld	< ld	0,01	0,01
2	Cadmium	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld
3	Chrome	0,002	0,012	0,03	0,035	0,12
4	Cuivre	0,002	< ld	< ld	< ld	< ld
5	Nickel	0,002	< ld	< ld	< ld	< ld
6	Plomb	0,005	0,177	0,058	< ld	< ld
7	Antimoine	0,005	0,06	0,067	< ld	< ld
8	Sélénium	0,002	0,019	0,019	0,03	< ld
9	Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld
10	Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld
11	Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld

Nous avons regroupé dans le tableau ci-dessus les concentrations pour les ratios 10 et 10,1 et pour les deux déchets. On peut voir ainsi qu'en plus des éléments déjà cités, la concentration en chrome pour les sédiments présente une augmentation significative et le sélénium pour les RBA reste stable. Ces deux derniers ne présentent pas d'atténuation significative à long terme.

Conclusion sur la détermination du caractère stable et non réactif

En conclusion, bien que quelques polluants soient stabilisées d'autres polluants notamment l'arsenic, le chrome le cuivre et le sélénium ne peuvent être considéré comme partiellement stabilisés.

### 3.1.4 Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05)

Situation idéale où la qualité de la stabilisation est telle que le statut initial du déchet à traiter est modifié, le déchet complètement stabilisé étant considéré comme non dangereux. Les conditions à vérifier sont les mêmes que précédemment avec beaucoup plus d'exigence quant à la stabilité à moyen terme.

Les résultats obtenus par les essais de percolation ou de lixiviation selon que le déchet est massif ou non doivent satisfaire a minima les seuils DND voire déchets inertes de la décision. Le fait que le déchet présenterait des concentrations inférieures aux seuils DND ou aux seuils des déchets inertes de la décision ne permet bien sûr pas à lui seul le déclassement en DND. En revanche, une fois le statut de déchet non dangereux avéré, il sera potentiellement admissible en décharge pour DND ou pour déchets inertes selon les résultats précédents. Le cas de déchets initialement dangereux, considérés comme non dangereux suite à une stabilisation « complète » et admissibles en décharge pour déchets

inertes, est extrême, a priori difficilement « plaidables » auprès des autorités mais théoriquement concevable (cas des REFIOM vitrifiés avant qu'ils n'obtiennent le statut de déchet non dangereux par le décret du 18 avril 2002).

L'exploitation des résultats à ce stade doit se faire par comparaison aux seuils DND de la décision, ce qui a été fait précédemment au point **B**

Si tous les résultats sont inférieurs à ces seuils, on procède à une comparaison avec les seuils pour déchets inertes de la décision.

Admissibilité en décharge de déchets inertes	<b>essai de percolation</b> à confronter aux seuils de déchets inertes de la Décision
--	---

NB : l'admission en décharge pour déchets inertes de déchets massifs n'est pas prévue à ce jour par la réglementation.

#### Valeurs limites en matière de lixiviation de la Décision pour les inertes

Composant	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	0.1	0.5	0.06
Ba	7	20	4
Cd	0.03	0.04	0.02
Cr total	0.2	0.5	0.1
Cu	0.9	2	0.6
Hg	0.003	0.01	0.002
Mo	0.3	0.5	0.2
Ni	0.2	0.4	0.12
Pb	0.2	0.5	0.15
Sb	0.02	0.06	0.1
Se	0.06	0.1	0.04
Zn	2	4	1.2
Chlorures	550	800	460
Fluorures	4	10	2.5
Sulfates	560*	1000*	1500
Indice phénols	0.5	1	0.3
COT sur éluat**	240	500	160
ES (fraction soluble)***	2500	4000	-

#### Résultats expérimentaux sur des fines de RBA et des sédiments fluviaux traités chimiquement

Pour le ratio L/S = 0,1

- le sédiment présente 2 concentrations supérieures aux seuils, chrome 0,248 mg/l et sélénium 0,126 mg/l pour des seuils respectivement de 0,2 et 0,06 mg/l.
- le RBA présente 3 concentrations supérieures aux seuils, plomb 6,05 mg/l, antimoine 0,167 mg/l et sélénium 0,32 mg/l pour des seuils respectivement de 0,15 - 0,1 et 0,04 mg/l.

Pour les ratios L/S = 2 & 10

- le sédiment présente 4 teneurs supérieures aux seuils respectivement 2 & 10, cadmium 0,076 & 0,076 mg/kg pour des seuils de 0,03 et 0,04 mg/kg, chrome 0,409 & 0,689 mg/kg pour des seuils de 0,2 et 0,5 mg/kg, antimoine 0,093 & 0,093 mg/kg pour des seuils de 0,02 et 0,06 mg/kg et sélénium 0,162 & 0,402 mg/kg pour des seuils de 0,06 et 0,1 mg/kg.
- le RBA présente 3 teneurs supérieures aux seuils respectivement 2 & 10, plomb 11,7 & 13,1 mg/kg pour des seuils de 0,2 et 0,5 mg/kg, antimoine (seulement L/S 10) 0,497

mg/kg pour des seuils de 0,02 et 0,06 mg/kg et sélénium 0,219 & 0,371 mg/kg pour des seuils de 0,06 et 0,1 mg/kg.

Ces deux déchets, en regard de ces résultats ne sont pas admissibles en décharge pour déchets inertes.

La vérification du degré de la stabilisation chimique des polluants du déchet initial et de l'atténuation du relargage à moyen terme se quantifie de la même façon que précédemment. Les seuils pour cette catégorie devront être plus exigeants. Les conditions à vérifier sont :

Transformation et stabilisation chimique des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES</b> , et <b>ANC</b> pour détermination des <b>Snat, G1</b> supérieurs à des valeurs à définir (1)
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>DMLT (quand disponible) ou essai de percolation (selon l'état physique)</b> pour détermination des <b>CESS</b> (pour les solidifiés) et un critère attestant de l'atténuation progressive du terme source (stabilisés et solidifiés)

Les conditions énumérées ci-dessus sont les mêmes que pour le caractère « stable et non réactif » avec plus d'exigences. La condition supplémentaire pour un déclassement éventuel est la vérification des 14 critères de danger. Dans le cas de déchets minéraux stabilisés pour lesquels les niveaux de relargage en éléments polluants sont faibles (inférieurs aux seuils pour déchets non dangereux), les représentants des Etats Membres participant aux travaux de la Directive Décharge avaient opté pour un seul critère pertinent, le critère H14 « écotoxique ».

<i>Suppression du caractère dangereux des constituants du déchet initial</i>	<i>Caractérisation écotoxique du terme source &lt;à des seuils à définir (1)</i>
--	--

(1) Des seuils ont été proposés par le Collège Stockage de la FNADE

L'application de ce critère ne faisait pas l'objet de cette étude. Il a été étudié en parallèle dans le cadre d'un programme ADEME.

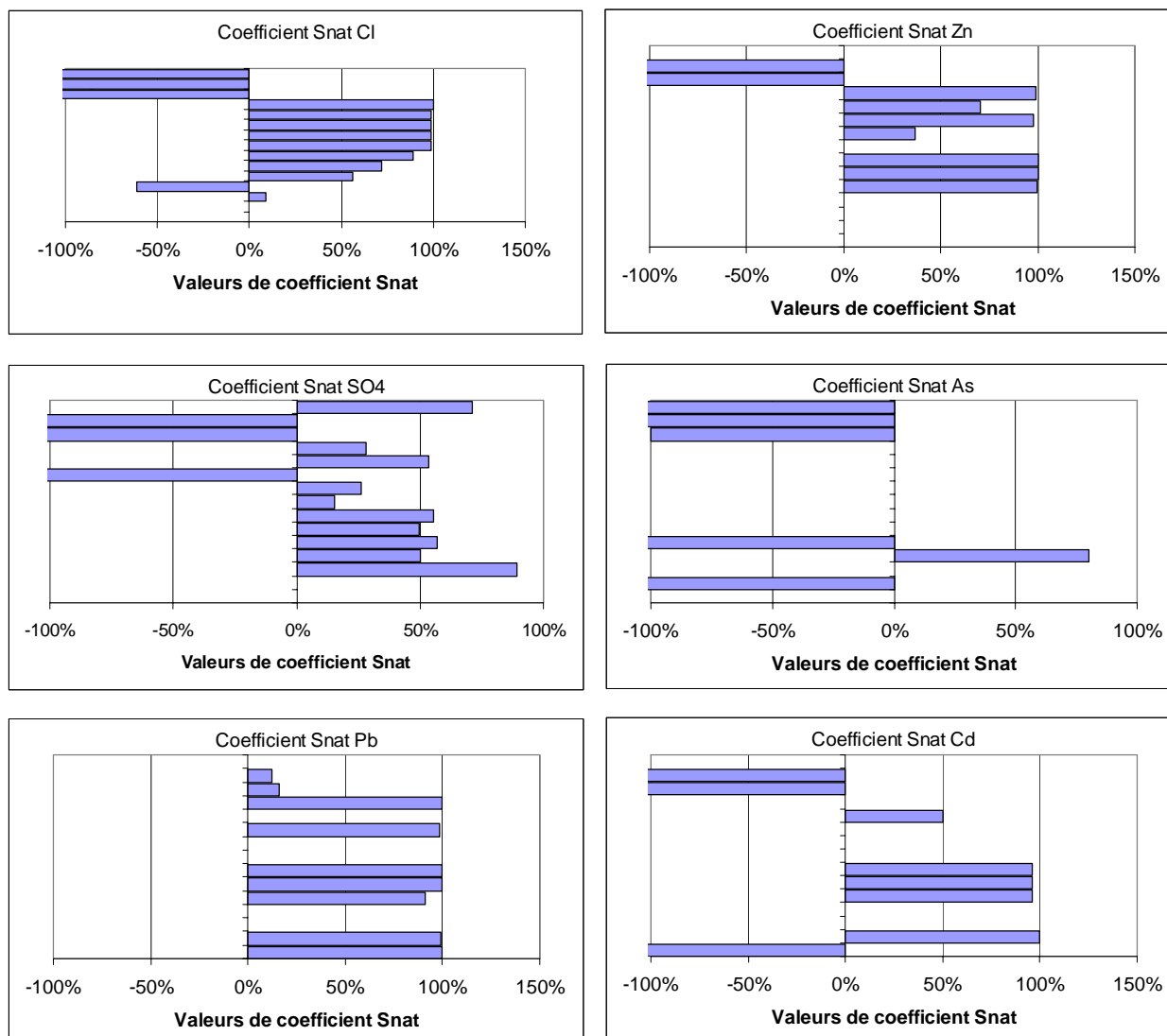
### 3.2 Résultats du traitement des données bibliographiques

Les résultats bibliographiques (déchets dangereux solidifiés SITA & différents déchets dangereux et non dangereux solidifiés, stabilisés voire stabilisés d'abord et solidifiés ensuite POLDEN) compilés correspondent à des essais réalisés à différentes périodes et par différents laboratoires. Les limites de détection données sont différentes d'un essai à un autre.

Les tableaux de calcul sont donnés en annexe.

L'exploitation des résultats n'est pas évidente sur un tableau. Nous proposons un mode de représentation séparé entre Snat et G1, polluant par polluant, afin d'apprécier les niveaux de stabilité atteints en fonction des spécificités de ces polluants. Seule quelques éléments sont représentés graphiquement.

Pour tous les graphiques suivants représentant la disponibilité des polluants, l'axe des abscisses est volontairement tronqué à -100%. La valeur négative étant déjà discriminatoire, on ne fait pas vraiment de différence entre -100% et -1000%.



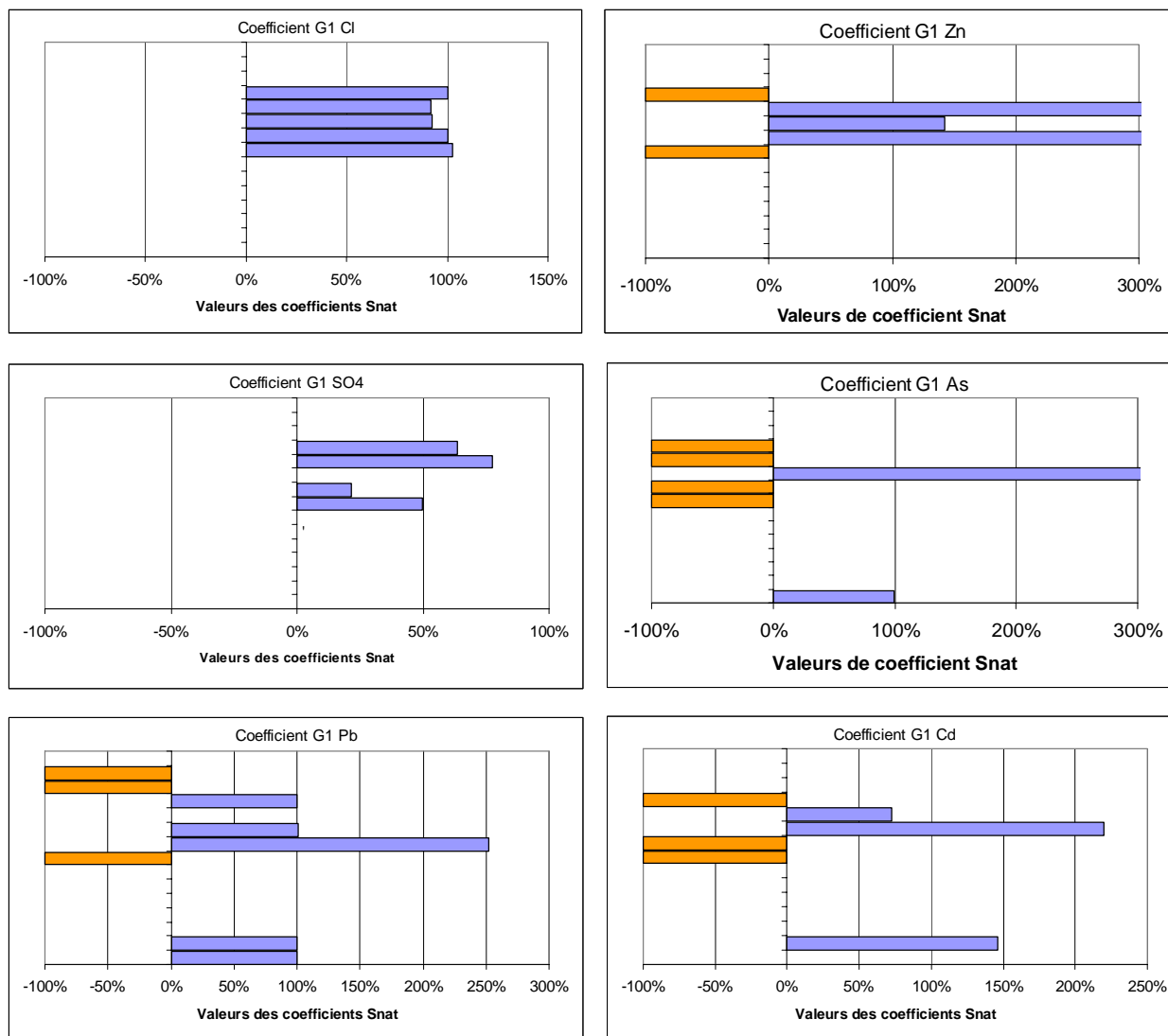
Sur ces premiers graphiques, on peut noter que le plomb est tout le temps bien stabilisé, sa disponibilité est souvent réduite à l'état de trace. Celle des sulfates est souvent moyennement réduite et quelques fois totalement déstabilisée.

La disponibilité des chlorures, du cadmium et du zinc est souvent bien réduite ou totalement déstabilisée. En effet toutes les valeurs négatives sont inférieures à -100%.

En ce qui concerne les gains G1, dans certaines configurations (Snat négatif, ...), le gain est négatif par définition et il est représenté par le signe « < » ou « << ». Dans ce cas, pour la représentation graphique ces symboles sont remplacés par la valeur « -100 ».

Les axes des abscisses sont limités entre « - 100 & +300 ». Hors de cet intervalle, la valeur a peu de sens, elle est souvent due à la division par une très faible valeur. Cette valeur représente la différence entre les disponibilités à pH naturel et après ajout d'1 mmol/g d'acide ou de base.

Les valeurs de gain manquantes sont souvent dues au fait que le pH après ajout d'1 mmol/g d'acide ou de base est hors de la plage pH de représentation de l'ANC [4 , 12]



Le gain en disponibilité G1 est positif lorsqu'on observe après traitement du déchet, une diminution de la différence entre les disponibilités à pH naturel et après ajout d'une mmol/g d'acide ou de base. On constate ici que les gains G1 pour les chlorures et sulfates, lorsqu'ils existent, sont positifs, bien que très faibles. On notera surtout qu les valeurs varient de ] -∞ à +∞[ et que le signe ici a plus d'importance que la valeur elle même.

### 3.3 Classement des déchets en fonction de leurs résultats

Cette possibilité a été évoquée lors d'une réunion avec le comité de pilotage. Néanmoins après réflexion, il ne semble ni commode ni judicieux de le faire. En effet, les traitements de stabilisation sont optimisés notamment pour les éléments majeurs dans le but de respecter des valeurs seuils données. On ne peut pas juger une stabilisation sur la base d'éléments pour lesquels elle n'est pas destinée. D'autre part, lorsqu'un procédé stabilise 30/30 g/kg d'un élément X1 et 0/1 g/kg d'un élément X2 et un autre stabilise 1/2 g/kg de X1, 1/1 g/kg de X2 et 1/1 g/kg de X3, sur quelles bases les comparer ?

La seule valeur de jugement est « il passe ou pas les seuils de lixiviation fixés ».

### 3.4 Proposition de seuils pour les coefficients CES, CESS, Snat et G1

Condition ou catégorie du décret du 18/04/02	CES	Snat	G1	CESS (pour les déchets massifs)	Atténuation du relargage pour les solidifiés	Atténuation du relargage pour les granulaires
Solidifiés (19 03 06*)	/	/	/	/	/	/
Partiellement stabilisé (19 03 04*)	/	/	/	/	/	/
Stables et non réactifs (condition de la directive décharge ; concerne les catégories ci-dessus)	1/ Pas de valeurs négatives et 2/ Au moins 50% valeurs significatives >0,5 (50%)	1/ Pas de valeurs négatives et 2/ valeurs significatives > 0,5 (50%)	1/ D1 StabJ est < à D1 brutj et 2/ G1 >0,5 (50%)	(*) Si au moins 50% des CES > 35% et et leurs CESS correspondant sont > 0,7 (70%)	Dynamique dans la deuxième moitié du temps de relargage (au-delà des 3 premières semaines) $< \sqrt{t}$	Quantité extraite pour L/S = 2 supérieure à la moitié de la quantité extraite pour L/S = 10 [ $Q_{(R2)} > 0,5 \times Q_{(R10)}$ ]
Stabilisés (19 03 05)	1/ Pas de valeurs négatives et 2/ Toutes les valeurs doivent être significatives > 0,75 (75%)	1/ Pas de valeurs négatives et 2/ valeurs significatives > 0,75 (75%)	1/ D1 StabJ est < à D1 brutj et 2/ G1 > 0,75 (75%)		Concentrations < 3LQ dans les 2 derniers éluats (56 j et macération)	Concentrations < 3LQ à L/S = 10 et L/S = 10,1

(\*) La condition CESS est utilisée seulement dans le cas où la condition CES n'est pas remplie.

La notion de valeurs significatives est à associer :

- d'une part aux valeurs absolues des relargages (50% de 5mg/l est plus significatif que 50% de 10µg/l), la valeur de 3 fois le seuil de quantification pourrait s'appliquer ici ;
- d'autre part au caractère dangereux des éléments considérés (métaux lourds de l'arrêté par exemple).

Certaines des notions proposées sont très dépendantes des normes en développement (en particulier pour les monolithes). Elles ne peuvent donc être finalisées à ce stade.

Toutes ces valeurs nécessiteraient de toutes façons d'être confrontées à un retour d'expérience important bien au-delà des résultats rassemblés dans cette étude.

Elles sont avant tout destinées à lancer le débat et à faire avancer la réflexion.

### **3.5 Conclusion : positionnement des 2 déchets testés par rapport aux conditions de classement proposées**

Les deux déchets testés sont non admissible en décharge pour DND, ils ne sont pas stables est non réactifs



## **4 Application de la méthodologie au groupement G 5 :**

*19 10 03\* et 19 10 04*

Pour ce groupe, seuls les résidus de broyage automobiles (RBA) ont été retenus. Quatre échantillons de différentes provenances nous ont été fournis. Deux échantillons (RBA1 & RBA2) destinés à la récupération énergétique sont principalement constitués de caoutchoucs et de plastiques. L'un deux (RBA2) a été finement broyé. Le troisième (RBA3) destiné à la mise en décharge est constitué de tous les composants issus du broyage automobile. Le quatrième (RBA4) est proposé à la stabilisation, il est constitué principalement de fines.

### **4.1 Cas des métaux lourds**

La méthodologie est identique que pour le groupement 2

### **4.2 Cas des PCB**

Le terme de PCB recouvrant une vaste famille de molécules de type biphényles polychlorées, le plus souvent en mélange avec des solvants chlorés ou des huiles minérales, ils ne peuvent être extraits et dosés que globalement, en utilisant des mélanges commerciaux identifiés comme étalons.

D'un point de vue dangerosité, les PCB en tant que tels sont qualifiés de "nocifs" avec un seuil de 25%. Ce seuil étant nettement supérieur aux teneurs autorisées en PCB dans les systèmes clos, un seuil de 50 mg/kg a été proposé **après consultation du MEDD**. Ce seuil correspond à celui du décret n°2001-63 du 18 janvier 2001 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination des polychlorobiphényles et polychloroterphényles. Ce seuil figure également dans les arrêtés relatifs à la mise en décharge des déchets dangereux et de déchets ménagers et assimilés pour interdire l'admission de déchets contenant trop de PCB.

### **4.3 Résultats des analyses**

#### **4.3.1 Echantillonnage au laboratoire (homogénéisation et broyage)**

La minéralisation selon les anciennes et actuelles normes se pratique sur une masse d'échantillon de l'ordre du gramme ; au mieux il serait possible de travailler sur une dizaine de grammes. Le seul moyen qui permet d'obtenir des prises d'essai représentatives de cette taille est un broyage très fin. Malheureusement ce type d'échantillons (RBA) renferme à la fois des éléments mous comme le caoutchouc, des éléments durs comme la silice et des métaux. Afin de pouvoir broyer nous avons trié les éléments selon leur nature.

Les 2 échantillons non broyés (RBA1 & RBA3) ont été triés en 6 fractions. L'homogénéisation et le broyage (ou réduction granulométrique) sont réalisés séparément sur chaque fraction. Les sous-échantillons sont réalisés par des prélèvements au prorata de chacune des fractions

### Résultats du tri manuel

	RBA1		RBA3	
	Masse (g)	%	Masse (g)	%
Bois	29,28	1,21%	214,24	8,70%
Pneus sans fils	552,24	22,81%	601,46	24,41%
Polymères	357,7	14,77%	571	23,18%
Pneus avec fils	1370,38	56,59%	927,49	37,64%
Fils de fer	82,32	3,40%	86,63	3,52%
Fines	29,57	1,22%	63	2,56%
<b>Total</b>	<b>2421,49</b>	<b>100,00%</b>	<b>2463,82</b>	<b>100,00%</b>

### Minéralisation pour analyse du contenu total

Pour la minéralisation nous avons retenu la norme NF EN 13 657 : Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets.

*Extrait de la norme :*

*Domaine d'application : La digestion avec de l'eau régale ne libérera pas nécessairement complètement tous les éléments. Toutefois, pour la plupart des applications à l'environnement et pour la caractérisation des déchets, les résultats correspondent au but recherché. La méthode est applicable à la digestion, par exemple pour les éléments suivants : Al, SB, As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V et Zn.*

En effet la minéralisation à l'eau régale est souvent incomplète. Néanmoins, la fraction restante est souvent une forme de silicates stables qui dans l'environnement ne risque pas de se dissoudre (sauf à des échelles de temps géologique) ou d'interagir avec d'autres composés.

Les métaux (principalement des fils de fer très fins) étant non broyables et donc se prêtant très difficilement à l'échantillonnage, nous les avons découpé en petits éléments de 2mm environ et nous les avons minéralisés séparément. La quantité à minéraliser dans ce cas là doit être représentative de la teneur en métaux. La quantité à mélanger avec l'échantillon a été prélevée sur la solution de minéralisation selon le mode de calcul ci-dessous.

### Tableau récapitulatif des opérations de calcination et de minéralisation

	RBA1	RBA2	RBA3	RBA4
reçu le :	25/06/03	02/07/03	03/12/03	09/12/03
Poids (kg)	4,2	6	11,2	5,2
<b>humidité (%)</b>	<b>1,22%</b>	<b>1,15%</b>	<b>2,71%</b>	<b>2,96%</b>
Masse sèche calcinée (g)	49,65	44,22	49,28	26,69
Masse restante (g)	23,95	23,42	22,45	7,50
<b>Matières minérales (MM) (%)</b>	<b>48,24%</b>	<b>52,96%</b>	<b>45,56%</b>	<b>28,10%</b>
dont masse de métaux (g)	3,8414	0	2,4672	0
et masse hors métaux (g)	20,1086	23,4200	19,9828	7,5000
Masse (m <sub>2A</sub> ) de déchet minéralisée (g)	0,4892	0,7052	1,0246	0,5436
Volume A de minéralisant (ml)	150	250	150	250
Masse de métaux minéralisée	0,5085	0	0,5527	0
Volume B de minéralisant (ml)	150		150	
Masse (m <sub>3B</sub> ) de B à prélever	0,093		0,127	
Volume de B à rajouter dans A	27,6		34,3	
Volume total (Vt)	177,6	250,0	184,3	250,0
<b>rapport entre le CT et la teneur *</b>	<b>632</b>	<b>669</b>	<b>352</b>	<b>1637</b>

\* Ce rapport représente le coefficient multiplicateur de la teneur dans les solutions de minéralisation qui permet de calculer les teneurs en mg/kg de déchet brut sec initial. Il est calculé par la formule suivante  $R = Vt/1000 \times 1000/(m_{2A} + m_{3B}) \times 1/le$  taux de MM

### Mode de calcul des pourcentages du mélange

Nous avons un mélange initial de 2 produits A de masse initiale  $m_{1A}$  et B de masse initiale  $m_{1B}$  avec  $m_{1A} > m_{1B}$ . Une fraction de chacun des produits  $m_{2A}$  et  $m_{2B}$  est dissoute, les deux séparément dans un volume  $v_{2A}$  resp.  $v_{2B}$ . Quelle est la fraction de volume  $v_{3B}$  du volume  $v_{2B}$  à ajouter au volume  $v_{2A}$  pour retrouver dans la solution mélange les mêmes proportions initiales et quel est le volume de dilution à prendre en compte pour les calculs des quantités extraites ?

Il faut prendre un volume contenant une masse du produit B égale à :

$$m_{3B} = (m_{1B}/m_{1A}) \times m_{3A}$$

$$m_{3A} = m_{2A} \text{ si on utilise tout le volume } v_{2A} (v_{2A} = v_{3A})$$

$$m_{3B} = (m_{1B}/m_{1A}) \times m_{2A}$$

$$v_{3B} = (v_{2B}/m_{2B}) \times m_{3B}$$

$$v_{3B} = (v_{2B}/m_{2B}) \times (m_{1B}/m_{1A}) \times m_{2A}$$

Le volume de dilution à prendre en compte est :  $v = v_{2A} + v_{3B}$

### Extraction et analyse des PCB

Le prétraitement des échantillons est réalisé selon la norme NF ISO 11 464 (indice de classement X 31-412, décembre 94). L'analyse est réalisée selon la norme XP X 33-012 (mars 00) (dosage par GC/MS/MS) et es résultats sont exprimés en congénères.

### Les difficultés rencontrées

Les difficultés rencontrées sont :

- le broyage de différents produits qui a nécessité un tri poussé et différents moyens jusqu'à la simple cisaille pour métaux.
- Le tri pour éviter la détérioration du matériel et des blocages des broyeurs par la présence d'éléments autres que ceux prévus.
- La calcination de quantités importantes qui nécessite des creusets larges et un four de grande capacité.

### Résultats des analyses en métaux en mg/kg

\* SD = seuil de dangerosité

	RBA1	RBA2	RBA3	RBA4	SD*
Arsenic	35,4	23,4	14,4	281	220
Cadmium	179	817	155	3191	150
Chrome	166	229	163	3159	150
Cuivre	16426	12048	21302	27004	340
Nickel	178	843	167	3535	220
Plomb	3746	10844	4359	65137	840
Antimoine	1538	1125	119	836	8 400
Sélénium	1,264	61,58	3,164	11,46	12 550
Etain	109	292	74	1697	5 260
Tellure	323	406	174	894	//
Thallium	< 6,318	< 6,694	< 3,515	< 16,37	810

Les valeurs supérieures aux seuils de dangerosité sont grisées.

### Résultats des analyses en PCB en mg/kg

	<b>RBA1</b>	<b>RBA2</b>	<b>RBA3</b>	<b>RBA4</b>
<b>PCB 28</b>	0.969	1.417	0.202	3.723
<b>PCB 52</b>	0.390	0.427	0.186	2.176
<b>PCB 101</b>	0.249	0.284	0.205	4.467
<b>PCB 118</b>	0.192	0.252	0.201	3.280
<b>PCB 138</b>	0.189	0.190	0.180	9.587
<b>PCB 153</b>	0.150	0.165	0.146	16.775
<b>PCB 180</b>	0.066	0.055	0.057	16.100
<b>teneur totale</b>	<b>2.205</b>	<b>2.790</b>	<b>1.177</b>	<b>56.108</b>

Seules les fines de RBA (RBA4) présentent une concentration totale en PCB supérieure au seuil de 50 mg/kg proposé en accord avec le MEDD comme seuil de dangerosité.

### Conclusion

D'après les résultats de ces analyses, ces quatre déchets sont dangereux. Les trois premiers (RBA1, 2 & 3) à cause de leurs teneurs en métaux. Ils renferment des teneurs légèrement plus élevées que les seuils en cadmium et chrome pour les RBA 1 & 3 et un peu plus élevées pour le RBA 2 mais restent inférieures au gramme. En revanche, les trois RBA renferment des teneurs beaucoup plus élevées que les seuils pour le plomb (3,7 à 10,8 g) et le cuivre (12 à 21 g). Ces teneurs sont bien sûr dues à leur présence sous forme métallique. Le RBA2 renferme également du nickel en quantité supérieure au seuil.

Le RBA 4 (fines d'RBA) est dangereux à la fois à cause de sa teneur en métaux et de sa teneur en PCB. Il renferme des teneurs supérieures aux seuils en arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel et plomb. Hormis l'arsenic qui est proche de la valeur seuil les autres présentent des valeurs largement au-dessus.

## 5 Récapitulatif de la méthodologie

### 5.1 *Application de la méthodologie au groupement G2 :*

**06 03 11\*, 06 03 13\* et 06 03 14**

Les résidus de ce groupement « **06 03 Déchets provenant de la FFDU de sels et leurs solutions et d'oxydes métalliques** » présentent la particularité de contenir des cyanures et peuvent produire de l'acide cyanhydrique gazeux en milieu acide. Il est impératif de prévenir le laboratoire d'analyse de la présence des cyanures afin qu'il prenne les précautions nécessaires.

Pour les sels solides on peut également prévenir que le résidu est un sel et qu'il est probablement entièrement soluble dans l'eau ou avec très peu d'acide.

#### 5.1.1 *Analyse des cyanures*

L'extraction et l'analyse des cyanures (libres ou totaux) sont réalisées selon les normes NF T 90-107 et NF T 90-108.

De la précédente étude RECORD 02-0126/1A il ressort qu'**au-dessous de 0,17 g CN/kg** de résidus secs, ces derniers sont considérés comme non dangereux par rapport à leur contenu en cyanures. En absence d'iode, le seuil de dangerosité passe à 0,40 g CN/kg de résidus secs.

#### 5.1.2 *Cas des métaux lourds*

La minéralisation des déchets peut être réalisée par la norme NF EN 13 657. Dans le cas des sels, il faut essayer de faire dissoudre le résidu d'abord dans de l'eau déminéralisée. Si après une heure de chauffage il subsiste encore un résidu solide, l'eau régale est alors introduite au goutte à goutte. Un à deux millilitres peuvent être suffisants.

Les seuils de dangerosité des métaux lourds lorsqu'ils sont dosés sous forme élémentaire, sont rassemblés dans le tableau suivant :

Seuil de dangerosité pour les métaux lourds répertoriés comme dangereux

élément	sels de métaux lourds les plus pénalisants	formule chimique	concentration seuil g métal / kg déchet sec
Sb	trioxyde de diantimoine	$Sb_2 O_3$	8,40 g Sb / kg
As	arséniate de plomb anhydre	$Pb H As O_4$	0,22 g As / kg
Cd	sulfate de Cd hydraté	$3 Cd SO_4 , 8 H_2O$	0,15 g Cd / kg
Cr	chromate de Na, hydraté	$Na_2CrO_4, 10 H_2O$	0,15 g Cr / kg
Cu	arsénite de cuivre	$Cu As HO_3$	0,34 g Cu / kg
Sn	chlorure d'étain hydraté	$Sn Cl_2, 2 H_2O$	5,26 g Sn / kg
Hg	nitrate mercurique	$Hg (NO_3)_2$	0,62 g Hg / kg
Ni	sulfate de nickel hydraté	$Ni SO_4, 6 H_2O$	0,22 g Ni / kg
Pb	arséniate de plomb anhydre	$Pb H As O_4$	0,84 g Pb / kg
Se	séléniate de sodium	$Na_2 Se O_4$	12,55 g Se / kg

Te	tellure	pas d'informations	- - g Te / kg
Tl	sulfate de thallium	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,81 g Tl / kg

## 5.2 Application de la méthodologie au groupement G 5 :

### 19 10 03\* et 19 10 04

La particularité de ce groupement « **19 10 Déchets provenant du broyage de déchets contenant des métaux** » est l'hétérogénéité de ces résidus. Ils renferment à la fois des métaux, des éléments durs comme la silice et des éléments mous comme le caoutchouc. Le moyen d'obtenir des résultats d'analyse fiables est de trier l'échantillon en plusieurs sous échantillons selon sa composition initiale, et de peser toutes les fractions (exemple : les fines, les combustibles, les dures et les métaux).

#### 5.2.1 Cas des métaux lourds

Les fines peuvent être broyées en présence de carboglace. Les combustibles peuvent être broyés en présence de carboglace puis incinérés avec récupération des fumées. Les éléments durs se broient aisément. Les métaux selon leurs dimensions et leur nombre sont à trier par nature puis chacune des fractions est prélevée au prorata des masses. Une fois les prélèvements réalisés pour toutes les fractions, on peut soit minéraliser et analyser chaque fraction séparément, soit minéraliser séparément chaque fraction et mélanger les minéralisats au prorata des masses initiales dans le déchet. Le mélange direct des prélèvements solides n'est pas envisageable pour les métaux et les combustibles. Ces derniers devraient être minéralisés dans la solution de piégeage des métaux dans les fumées.

Les minéralisations sont réalisées selon la norme NF EN 13 657 et les solutions analysées.

#### 5.2.2 Cas des PCB

Réduire la granulométrie des fractions grossières avec un broyeur adéquat éventuellement en présence de carboglace et reconstituer un échantillon représentatif au prorata des masses des fractions.

Le seuil de dangerosité retenu pour les PCB en accord avec le MEDD est de 50 mg/kg de matière sèche.

Le prétraitement des échantillons est réalisé selon la norme NF ISO 11 464 (indice de classement X 31-412, décembre 94). L'analyse est réalisée selon la norme XP X 33-012 (mars 00) (dosage par GC/MS/MS) et les résultats sont exprimés en congénères.

### 5.3 Application de la méthodologie au groupement G 4 :

19 03 04\*, 19 03 05, 19 03 06\*

#### 5.3.1 Etape A : Admissibilité en décharge de DD des déchets partiellement stabilisés ou solidifiés

Admissibilité en décharge de <b>DD solidifiés</b> (19 03 06*) (monolithiques)	<b>X31-211 (1 fois 24h)</b> résultats d'analyses à confronter aux seuils de l'arrêté du 30 décembre 2002 transposant la Directive Décharge et la <u>décision du 19/12/02 pour les déchets dangereux</u>
---	---

Admissibilité en décharge de <b>DD partiellement stabilisés</b> (19 03 04*) (granulaires ou monolithiques ce dernier doit être concasser pour l'essai)	<b>essai de percolation</b> résultats d'analyses à confronter aux seuils DD de la Décision (caractérisation de base) <b>N.B.</b> : Pour la France, la procédure de caractérisation de base n'est pas précisée dans la réglementation. Seul est mentionné l' <b>essai de lixiviation EN 12 457</b> (essai de conformité)
--	--

Si les valeurs obtenues sur un déchet sont inférieures à celles indiquées dans le tableau ci-dessous le déchet est admissible en décharge de déchets dangereux.

#### Valeurs limites en matière de lixiviation de la décision du 19/12/02 pour les déchets dangereux

Composants	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	6	25	3
Ba	100	300	60
Cd	3	5	1,7
Cr total	25	70	15
Cu	50	100	60
Hg	0,5	2	0,3
Mo	20	30	10
Ni	20	40	12
Pb	25	50	15
Sb	2	5	1
Se	4	7	3
Zn	90	200	60
Chlorure	17000	25000	15000
Fluorure	200	500	120
Sulfate	25000	50000	17000
COT sur éluat*	480	1000	320
FS (fraction soluble)	70000	100000	-

**NB** : Tous les tableaux de seuils pour les différentes catégories de déchets donnés dans l'annexe « Critères et procédures d'admission des déchets en décharge » de la décision du 19/12/02 comportent trois colonnes de chiffres. Les deux premières correspondent aux seuils donnés en mg/kg de matière sèche pour les ratios L/S de 2 et 10. Ces seuils sont les mêmes pour l'essai de lixiviation de conformité EN 12457 et pour l'essai de percolation de caractérisation de base en colonne TS 14405.

La troisième colonne comporte les seuils donnés en mg/l pour le ratio L/S de 0,1 et concerne seulement l'essai de percolation.

### 5.3.2 Etape B : Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04\*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques)

Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques)	<b>essai de percolation ou X31-211</b> (selon l'état physique) à confronter aux seuils <b>DND</b> de la Décision (seuil à L/S 10 pour l'X31-211)
---	--

Si les valeurs obtenues sur un déchet sont inférieures à celles indiquées dans le tableau ci-dessous le déchet est **potentiellement** admissible en décharge de déchets non dangereux. Pour être admissible il faudrait justifier du caractère **stable et non réactif** (voir étape C).

Valeurs limites en matière de lixiviation de la décision pour les déchets non dangereux stockés dans les mêmes alvéoles que les déchets dangereux « stables et non réactifs ».

Ces valeurs sont les mêmes pour les déchets dangereux « stables et non réactifs » admissibles en décharge pour déchets non dangereux.

Composants	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	0,4	2	0,3
Ba	30	100	20
Cd	0,6	1	0,3
Cr total	4	10	2,5
Cu	25	50	30
Hg	0,05	0,2	0,03
Mo	5	10	3,5
Ni	5	10	3
Pb	5	10	3
Sb	0,2	0,7	0,15
Se	0,3	0,5	0,2
Zn	25	50	15
Chlorure	10000	15000	8500
Fluorure	60	150	40
Sulfate	10000	20000	7000
COT sur éluat*	380	800	250
FS (fraction soluble)**	40000	60000	

### 5.3.3 Etape C : Caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif

Avant de vérifier le caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif, le déchet doit être potentiellement admissible en décharge de DND. Pour montrer que le déchet traité présente une stabilisation chimique des polluants du déchet initial et une atténuation significative du relargage à moyen terme, on vérifie les 2 conditions suivantes :

Transformation et stabilisation chimique <b>partielle</b> des constituants du déchet initial	<b>FMM eau (sur déchet brut et stabilisé)</b> pour détermination des <b>CES</b> , et <b>ANC</b> pour détermination des <b>Snat</b> , <b>G1</b> , supérieurs à des valeurs à définir
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	<b>DMLT ou essai de percolation (selon l'état physique)</b> pour détermination des <b>CESS minimal</b> et un critère attestant de l'atténuation progressive minimale du terme source



### Coefficients d'Efficacité de la Stabilisation chimique (CES)

Le calcul des Coefficients d'Efficacité de la Stabilisation chimique (CES) est basé sur les résultats de deux essais FMM à l'eau sur le déchet brut et sur le déchet traité. Le coefficient pour un élément chimique j est calculé avec la formule suivante :

$$CES_j = [ Q_r \text{ brut}_j - Q_r \text{ Stab}_j ] / Q_r \text{ brut}_j \quad \text{exprimé en \%}$$

Avec  $Q_r \text{ Brut}$  = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet brut broyé exprimé en mg/kg de déchet sec

$Q_r \text{ Stab}$  = la fraction d'élément j extraite par lixiviation du déchet stabilisé (éventuellement ramené <1mm) (essai FMM) exprimé en mg/kg de déchet sec brut

#### Interprétation des valeurs de CES

- Lorsque le CES d'un élément est **positif** cela correspond à une **réelle stabilisation chimique**, le taux d'amélioration de la rétention de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du CES lorsqu'il est exprimé en pourcentage ;
- Lorsque le CES d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur cet élément ;
- Lorsque le CES d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

### Coefficients Snat & G1

L'amélioration de la Solubilité (Snat) des polluants à pH naturel après traitement, est calculée sur la base des concentrations observées sur les résultats ANC (prEN 14429) pour le pH naturel avant et après traitement. Ce coefficient pour un élément donné j est calculé de la même façon que précédemment :

$$Snat_j = [ Dnat \text{ brut}_j - Dnat \text{ Stab}_j ] / Dnat \text{ brut}_j \quad \text{exprimé en \%}$$

Avec  $Dnat \text{ Brut}$  = la disponibilité de l'élément j du déchet brut mg/l

$Dnat \text{ Stab}$  = la disponibilité de l'élément j du déchet stabilisé en mg/l

#### Interprétation des valeurs des Snat

- Lorsque le Snat d'un élément est **positif** cela correspond à une **réelle diminution de la disponibilité en cet élément**, le taux d'amélioration de la disponibilité de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du Snat lorsqu'il est exprimé en pourcentage ;
- Lorsque le Snat d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur la disponibilité de cet élément ;
- Lorsque le Snat d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

**Les Gains (G1)** en stabilité sont calculés après ajout de 1 mmol/g d'acide ou de soude aux déchets avant et après traitement. Néanmoins ces derniers ne sont pris en compte que lorsque les pH des éluats sont compris entre 4 et 12. Les valeurs sont éventuellement lues sur les courbes ANC.

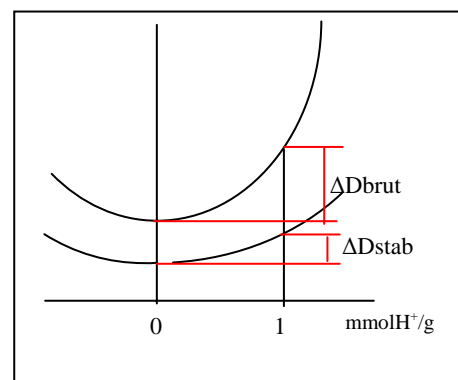
Le gain en stabilité G1 pour un élément (à réserver à ceux qui sont considérés comme polluants et sensibles au pH) j est exprimé à l'aide des différences de solubilités observées lors de l'ajout de 1mmol d'H+ ou d'OH- par gramme et les solubilités à pH naturel respectivement pour le déchet non traité et le déchet traité.

G1 à exprimer en %, est calculé par la formule suivante :

$$G1j = \frac{[D1 \text{ brutj} - Dnat \text{ brutj}] - [D1 \text{ StabJ} - Dnat \text{ Stabj}]}{[D1 \text{ brutj} - Dnat \text{ brutj}]}$$

-

$$G1j = 1 - \frac{[D1 \text{ StabJ} - Dnat \text{ Stabj}]}{[D1 \text{ brutj} - Dnat \text{ brutj}]}$$



Avec Dnat brut = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé à pH naturel en mg/l  
 D1 brutj = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé après ajout de 1 mmol H+/g (essai ANC) en mg/l  
 Dnat Stab = la disponibilité de l'élément j à pH naturel du déchet stabilisé broyé en mg/l  
 D1 Stab = la disponibilité de l'élément j du déchet stabilisé broyé après ajout de 1 mmol H+/g (essai ANC) en mg/l

Le gain G1 est calculé seulement dans le cas suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} Dnat \text{ Stabj} < Dnat \text{ brutj} \\ D1 \text{ StabJ} < D1 \text{ brutj.} \end{array} \right\}$$

Hors de ces conditions le gain est négatif

Interprétation des valeurs de G1

- Lorsque le G1 d'un élément est **positif** cela correspond à un **réel gain**, le taux d'amélioration du gain de l'élément considéré étant directement donné par la valeur du G1 en pourcentage ;
- Lorsque le G1 d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur cet élément ;
- Lorsque le G1 d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à son **apport par les réactifs utilisés**.

### Atténuation significative du relargage à moyen et long terme

L'atténuation du relargage se traduit par la diminution de la concentration des polluants dans les éluats. Elle est jugé significative si le rapport entre les quantités extraites, pour chaque

polluant, aux ratios L/S = 10 et L/S = 2 vérifie l'inéquation suivante  $Q(L/S=10)/Q(L/S=2) < 2$ . Pour le long terme, l'atténuation sera suffisante si en plus, la concentration pour le ratio L/S = 10,1 est inférieure à la concentration pour le ratio L/S 10.

### 5.3.4 Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05)

Pour passer cette étape, le déchet doit déjà être stable et non réactif. Un déchet complètement stabilisé est considéré comme non dangereux. Les conditions à vérifier sont les mêmes que pour le caractère stable et non réactif avec plus d'exigence quant à la stabilité à moyen et long terme.

La condition supplémentaire pour un déclassement éventuel est la vérification des 14 critères de danger. Dans le cas de déchets minéraux stabilisés pour lesquels les niveaux de relargage en éléments polluants sont faibles (inférieurs aux seuils pour déchets non dangereux), les représentants des Etats Membres participant aux travaux de la Directive Décharge avaient opté pour un seul critère pertinent, le critère H14 « écotoxique ». L'application de ce critère n'est pas traitée dans le cadre de cette étude

<i>Suppression du caractère dangereux des constituants du déchet initial</i>	<i>Caractérisation écotoxique du terme source &lt;à des seuils à définir (1)</i>
--	--

(1) Des seuils ont été proposés par le Collège Stockage de la FNADE

Pour les déchets granulaires, si le caractère de non dangereux est avéré, ils sont admissibles en décharge de DND en tant que DND. On peut aussi vérifier si les résultats obtenus par l'essai de percolation à l'étape B sont inférieurs aux seuils de la décision pour les inertes. Dans ce cas le déchet est admissible en décharge pour inertes.

NB : l'admission en décharge pour déchets inertes de déchets massifs n'est pas prévue à ce jour par la réglementation.

#### Valeurs limites en matière de lixiviation de la Décision pour les inertes

Composant	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C <sub>0</sub> (essai de percolation)
	matière sèche en mg/kg	matière sèche en mg/kg	mg/l
As	0.1	0.5	0.06
Ba	7	20	4
Cd	0.03	0.04	0.02
Cr total	0.2	0.5	0.1
Cu	0.9	2	0.6
Hg	0.003	0.01	0.002
Mo	0.3	0.5	0.2
Ni	0.2	0.4	0.12
Pb	0.2	0.5	0.15
Sb	0.02	0.06	0.1
Se	0.06	0.1	0.04
Zn	2	4	1.2
Chlorures	550	800	460
Fluorures	4	10	2.5
Sulfates	560*	1000*	1500
Indice phénols	0.5	1	0.3
COT sur éluat**	240	500	160
ES (fraction soluble)***	2500	4000	-

## **6 Conclusion générale**

### **6.1 *Application de la méthodologie au groupement G2***

Ces déchets sont des sels et donc au moins partiellement soluble, il n'est pas utile de leur appliquer directement la norme de minéralisation. D'autre part, ces déchets peuvent être riche en cyanures et provoquer un dégagement gazeux important qui peut entraîner un débordement.

#### **6.1.1 *Analyse des métaux***

Sur les deux déchets analysés l'un est non dangereux, l'autres est très riche en cadmium, chrome et nickel. Ces deux déchets ont d'abord été mis en contact avec de l'eau déminéralisée est agités. L'un (sel NH<sub>3</sub>) s'est entièrement dissous. Il a été acidifié à pH 4 pour la stabilisation des métaux et pour dégager les cyanures éventuellement présents. Le second s'est partiellement dissous. A partir de là nous nous apprêtons à appliquer la norme de minéralisation, sans oublier la présence éventuelle de cyanures. Nous avons ajouté donc de l'eau régale à la burette, ce qui permet d'éviter un dégagement gazeux brutal et qui évite d'ajouter un excès d'acide inutilement. En effet la dissolution totale est obtenue après l'ajout d'un peu plus de 1 ml d'eau régale.

#### **6.1.2 *Analyse des cyanures***

Seule précaution à prendre en compte qui a été mise en évidence durant ce programme est le branchement et la mise en route du système d'aspiration du gaz cyanhydrique avant l'ajout de l'acide sulfurique qui doit se faire progressivement.

#### **6.1.3 *Cas particulier de la double dangerosité***

Le déchet référencé (selCN) s'est avéré dangereux vis-à-vis de sa teneur en métaux ce qui le classe dans la catégorie 06 03 13\* mais il est aussi toxique vis-à-vis de sa teneur en cyanures ce le classe dans la catégorie 06 03 11\*. En effet, cette double classification n'est normale, il faudrait donc en avisé les autorités compétentes pour opérer le changement nécessaire à ce niveau.

## **6.2 Application de la méthodologie au groupement G4**

Ce groupement concerne les déchets dangereux granulaires et massifs. Pour l'admission en décharge de DD, il suffit de respecter les seuils d'admission en matière de lixiviation de la décision du 19/12/02 pour déchets dangereux. Par contre, pour accéder en décharge de DND voire en décharge pour inertes, il faut d'une part respecter les seuils de la décision pour ce type de décharge et d'autre part répondre au caractère « stable et non réactif » voire « complètement stabilisé ».

Ces deux derniers caractères sont laissés au jugement des états membres. Dans cette étude, nous avons essayé d'apporter une méthode basée sur des essais normalisés (essai de percolation & essai ANC) ou en cours de normalisation (essai DMLT) et un essai simple (fraction maximale mobilisable à l'eau) type essai 12457-2 avec trois lixiviation successives.

Pour définir les états de « stable et non réactif » ou de « complètement stabilisé » plusieurs coefficients ont été définis et testés. Quelques coefficients (CES : coefficient d'efficacité de la stabilisation chimique & CESS : coefficient d'efficacité de la stabilisation solidification) ont déjà été testés dans le cadre de l'étude PEA (Procédure d'évaluation approfondie pour les solidifiats) pour l'ADEME. D'autres coefficients sont testés ici pour la première fois (Snat amélioration de la solubilité à pH naturel & G1 gain de la disponibilité des polluant après ajouts d'une mmol/g d'acide ou de base).

Bien que quelques seuils soient proposés ici pour ces coefficients, ils n'ont qu'une valeur indicative. Il nous manque une base de donnée afin de consolider l'utilité de ces coefficients et de proposer des seuils pertinents.

### **6.2.1 Déroutement de la méthodologie**

Nous avons choisi de dérouler la méthodologie en commençant par le niveau le plus bas afin d'éviter de réaliser des essais inutilement. En effet, on ne peut accéder à un niveau supérieur que si on vérifie tous les niveaux inférieurs. Une façon logique de procéder est de réaliser d'abord l'essai de percolation ou de lixiviation selon le cas et de vérifier l'admissibilité en décharge pour DD ou l'admissibilité potentielle en décharge pour DND voire pour inertes.

Si notre déchet n'est pas potentiellement admissible en DND, on arrête la procédure. Sinon on réalise les autres essais selon qu'on ait un déchet granulaire ou massif et on vérifie le caractère « stable et non réactif » voire le caractère « complètement stabilisé ».

## **6.3 Application de la méthodologie au groupement G5**

Ce groupement représente des déchets très hétérogènes dans tous les sens du terme. En effet, les déchets de broyage de déchets contenant des métaux type RBA renferment des métaux sous différentes natures et formes physiques (files, tubes, plaque, ...), des éléments durs (céramiques, sables, ...) et des éléments tendres ou mous (bois, matières plastiques, caoutchoucs, ...). On peut résumer on disant un mélange non broyable en l'état. En effet, la difficulté pour ce groupement est la réduction granulométrique obligatoire pour l'homogénéisation et l'échantillonnage.

Pour résoudre ce problème, nous avons dû séparer les fines, les éléments minéraux durs broyables, les éléments combustibles et les métaux. Chaque famille est traitée séparément et le résultat final est calculé en fonction des pourcentages pondéraux de chacune des familles. L'application des normes pour l'analyse des métaux et PCB n'ont posé aucun problème particulier.

### **6.3.1 Résultat des analyses**

Les quatre déchets traités se sont révélés dangereux vis-à-vis de leurs teneurs en métaux. L'échantillon constitué de fines d'RBA est beaucoup plus pollué en métaux et il est également dangereux vis-à-vis de sa teneur en PCB. Par contre, pour ce groupement, il ne se pose pas de problème de double dangerosité car une même catégorie regroupe les déchets dangereux vis-à-vis de leurs teneurs en métaux, de leurs teneurs en PCB ou des deux simultanément.

## Annexes

Résultats des essais ANC, FMM et percolation en colonne  
des déchets du groupe 4

## Résultats expérimentaux de l'essai ANC pour les sédiments traités

Matériau/déchet		sédiments traités							
Granulométrie	< 1 mm	Labo	POLDEN					Date	23-févr-03
Référence de lixiviation		1	2	3	4	5	6	7	8
Matériau sec (g)		15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
H2O (ml)		147,00	150,00	147,00	145,00	143,00	140,00	135,00	128,00
acide (ml)		0,00	0,00	3,00	5,00	7,00	10,00	15,00	22,00
base (ml)		3,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
conc. acide ou base (M)		0,97	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
H+ ajouté (mmol/g)		-0,19	0,00	0,20	0,33	0,47	0,67	1,00	1,47
L/S (ml/g)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
pH après 4h		12,14	10,4	8,52	6,95	6,1	5,54	4,54	2,92
pH après 44h		12,05	10,53	9,3	8,3	6,85	6,35	5,36	3,99
DpH entre 4h et 44h		-0,09	0,13	0,78	1,35	0,75	0,81	0,82	1,07
pH après 48h		11,95	10,5	9,26	8,3	6,95	6,4	5,37	3,97
DpH entre 44h et 48h		-0,10	-0,03	-0,04	0,00	0,10	0,05	0,01	-0,02
conductivité (µS/cm à 20 °c)		2860	1015	3100	4610	5850	7740	10540	14220

Référence de lixiviation			1	2	3	4	5	6	7	8
n°	Elément	ld*	Concentration (mg/l)							
1	Arsenic	0,001	< ld	0,020	0,078	0,118	0,361	0,432	0,900	0,356
2	Cadmium	0,005	< ld	< ld	< ld	0,033	0,116	0,390	0,745	1,080
3	Chrome	0,002	0,169	0,142	0,136	0,099	0,044	< ld	< ld	0,045
4	Cuivre	0,002	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	0,005	0,742
5	Nickel	0,002	< ld	< ld	< ld	0,024	0,121	0,375	0,704	0,922
6	Plomb	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	0,041
7	Antimoine	0,005	0,004	0,008	0,013	0,017	0,009	< ld	< ld	0,037
8	Sélénium	0,002	0,070	0,061	0,064	0,032	0,071	0,022	0,093	0,070
9	Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
10	Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
11	Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld

\* ld=Limite de détection



## Résultats expérimentaux de l'essai ANC pour les RBA traités

Matériau/déchet		fines de RBA traité								
Granulométrie	< 1 mm	Labo	POLDEN					Date	30-janv-04	
Référence de lixiviation		1	2	3	4	5	6	7	8	
Matériau sec (g)		15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	
H2O (ml)		150,00	147,00	145,00	144,50	142,50	138,00	136,00	130,00	
acide (ml)		0,00	3,00	5,00	5,50	7,50	12,00	14,00	20,00	
base (ml)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
conc. acide ou base (M)		0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
H+ ajouté (mmol/g)		0,00	0,20	0,33	0,37	0,50	0,80	0,93	1,33	
L/S( ml/g)		10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	
pH après 4h		12,21	11,08	6,5	6,06	5,4	4,66	4,27	2,6	
pH après 44h		12,27	11,26	10,21	8,8	7,45	5,92	5,17	4,07	
DpH entre 4h et 44h		0,06	0,18	3,71	2,74	2,05	1,26	0,90	1,47	
pH après 48h		12,3	11,2	10,33	8,9	7,4	5,96	5,1	4,1	
DpH entre 44h et 48h		0,03	-0,06	0,12	0,10	-0,05	0,04	-0,07	0,03	
conductivité (µS/cm à 20 °c)		3680	2990	4370	4540	5920	8750	9840	13230	

Référence de lixiviation			1	2	3	4	5	6	7	8
n°	Elément	ld*	Concentration (mg/l)							
1	Arsenic	0,001	< ld	< ld	0,033	0,260	0,617	1,750	1,960	1,870
2	Cadmium	0,005	< ld	< ld	< ld	0,112	0,549	1,781	1,935	3,356
3	Chrome	0,002	0,022	< ld	0,019	0,002	< ld	< ld	< ld	0,004
4	Cuivre	0,002	0,021	< ld	< ld	< ld	< ld	0,077	0,555	17,631
5	Nickel	0,002	< ld	< ld	< ld	0,125	0,552	1,724	1,713	3,366
6	Plomb	0,005	11,4	0,047	< ld	0,072	0,069	0,146	0,150	0,159
7	Antimoine	0,005	< ld	0,221	0,176	0,216	0,228	0,180	0,152	0,182
8	Sélénium	0,002	0,037	0,057	0,058	0,040	0,069	0,088	0,095	0,093
9	Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
10	Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
11	Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld

\* ld=Limite de détection

## Résultats expérimentaux de l'essai FMM à l'eau pour les sédiments bruts et traités

NB : Les quantités extraites sont calculées en mg/kg de matières brut contenu dans le déchet traité. Mode de calcul (concentration x L/S cumulé x % de déchets brut dans le déchet traité).

Matériau/Déchet :		sédiment brut			sédiment traité		
Masse humide initiale (g)		62,40			30,09		
Taux de matière sèche (%)		48,08%			99,69%		
Masse sèche		30,00			30,00		
Référence de lixiviation		Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3
Volume eau déminéralisée. (ml)		300	1200	1500	300	1200	1500
Volume liquide total (ml)		332	1252	1553	300	1210	1510
Volume filtré (ml)		280	1200		290	1200	
Volume liquide résiduel (ml)		52,40	52,40		10,09	10,09	
L/S de la séquence (ml/g)		11,08	41,75	51,76	10,00	40,34	50,35
L/S cumulé (ml/g)		11,08	52,83	104,58	10,00	50,34	100,69
pH		8,05	8,58	8,43	10,66	10,26	10,49
Conductivité (µS/cm)		372	80	49	988	157	290
n°	Élément	ld*	teneur en mg/l	teneur en mg/kg de MS	teneur en mg/l	teneur en mg/kg de MS brut	
	pH		8,3		10,44		
	Conductivité		91		290		
1	Arsenic	0,001	0,016	1,529	0,018	1,269	
2	Cadmium	0,005	0,023	0,425	< ld	< 0,352	
3	Chrome	0,002	< ld	<2,123	0,025	1,762	
4	Cuivre	0,002	< ld	<0,170	< ld	< 0,141	
5	Nickel	0,002	0,018	0,170	< ld	< 0,141	
6	Plomb	0,005	< ld	<0,425	< ld	< 0,352	
7	Antimoine	0,005	< ld	<0,425	< ld	< 0,352	
8	Sélénium	0,002	< ld	<0,170	< ld	< 0,141	
9	Etain	0,020	< ld	<1,699	< ld	< 1,410	
10	Tellure	0,005	< ld	<0,425	< ld	< 0,352	
11	Thallium	0,010	< ld	<0,849	< ld	< 0,705	

## Résultats expérimentaux de l'essai FMM à l'eau pour les RBA bruts et traités

Matériau/Déchet :		fines de RBA brut			fines de RBA traités		
Masse humide initiale (g)		30,92			30,01		
Taux de matière sèche (%)		97,04%			99,97%		
Masse sèche		30,00			30,00		
Référence de lixiviation		Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3
Volume eau déminéralisée. (ml)		300	1200	1500	300	1200	1500
Volume liquide total (ml)		300	1219	1534	300	1219	1534
Volume filtré (ml)		281	1185		281	1185	
Volume liquide résiduel (ml)		19,09	34,09		19,09	34,09	
L/S de la séquence (ml/g)		10,00	40,64	51,15	10,00	40,64	51,15
L/S cumulé (ml/g)		10,00	50,64	101,79	10,00	50,64	101,79
pH		8,38	9,20	9,33	12,12	11,10	10,84
Conductivité (µS/cm)		1361	160	98	3580	450	267
n°	Elément	Id*	teneur en mg/l	teneur en mg/kg de MS	teneur en mg/l	teneur en mg/kg de MS brut	
	pH		8,92		11,42		
	Conductivité		270		644		
1	Arsenic	0,001	< Id	< 0,102	< Id	< 0,029	
2	Cadmium	0,005	< Id	< 0,509	< Id	< 0,143	
3	Chrome	0,002	0,013	1,323	0,002	0,057	
4	Cuivre	0,002	< Id	< 0,204	< Id	< 0,057	
5	Nickel	0,002	< Id	< 0,204	< Id	< 0,057	
6	Plomb	0,005	0,035	3,563	0,763	21,824	
7	Antimoine	0,005	0,007	0,713	0,081	2,317	
8	Sélénium	0,002	< Id	< 0,204	0,018	0,515	
9	Etain	0,020	< Id	< 2,036	< Id	< 0,572	
10	Tellure	0,005	< Id	< 0,509	< Id	< 0,143	
11	Thallium	0,010	< Id	< 1,018	< Id	< 0,286	

### Résultats expérimentaux de essai de percolation en colonne pour les sédiments traités

Laboratoire	POLDEN	Déchet :	sédiments traités			Date	23-févr-04
Colonne de 10 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur utile		Humidité (%)	Masse humide initiale (g)		Masse sèche initiale (g)		
		0,31%	2260		2253		
Granulométrie	< 10 mm	Cond à 64 h		4 030	pH à 64h	9,87	
Référence de lixiviation		Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	
Volume percolat (ml)		225,0	2028	2253	18024	225,0	
L/S de la séquence (ml/g)		0,10	0,90	1,00	8,00	0,10	
L/S cumulé (ml/g)		0,10	1,00	2,00	10,00	10,10	
pH		9,85	9,65	9,87	9,64	9,80	
Conductivité (µS/cm à 20°C)		4200	4000	2630	680	825	
n°	Elément	ld	Concentration en mg/l				
1	Arsenic	0,001	< ld	< ld	< ld	0,01	0,01
2	Cadmium	0,005	< ld	0,051	0,03	< ld	< ld
3	Chrome	0,002	0,248	0,3	0,1	0,035	0,12
4	Cuivre	0,002	< ld	< ld	0,019	< ld	< ld
5	Nickel	0,002	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
6	Plomb	0,005	0,006	0,014	< ld	< ld	< ld
7	Antimoine	0,005	0,038	0,1	0,01	< ld	< ld
8	Sélénium	0,002	0,126	0,105	0,055	0,03	< ld
9	Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
10	Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
11	Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld

		Teneur en mg/kg en fonction du ratio cumulé				
N°	Elément	LS 0,1	LS 1	LS 2	LS 10	LS 10,1
1	Arsenic	0 - 0,0001	0 - 0,001	0 - 0,002	0,048 - 0,05	0,0487 - 0,0507
2	Cadmium	0 - 0,0005	0,0459 - 0,0464	0,0759 - 0,0764	0,0759 - 0,1164	0,0759 - 0,1169
3	Chrome	0,0248	0,2822	0,4092	0,6892	0,701
4	Cuivre	0 - 0,0002	0 - 0,002	0,019 - 0,021	0,019 - 0,037	0,019 - 0,0372
5	Nickel	0 - 0,0002	0 - 0,002	0 - 0,004	0 - 0,02	0 - 0,0202
6	Plomb	0,0006	0,0132	0,0132 - 0,0182	0,0132 - 0,0582	0,0132 - 0,0587
7	Antimoine	0,0038	0,0848	0,0928	0,0928 - 0,1328	0,0928 - 0,1333
8	Sélénium	0,0126	0,1071	0,1621	0,4021	0,4021 - 0,4023
9	Etain	0 - 0,002	0 - 0,02	0 - 0,04	0 - 0,2	0 - 0,202
10	Tellure	0 - 0,0005	0 - 0,005	0 - 0,01	0 - 0,05	0 - 0,0505
11	Thallium	0 - 0,001	0 - 0,01	0 - 0,02	0 - 0,1	0 - 0,101

### Résultats expérimentaux de essai de percolation en colonne pour les RBA traités

Laboratoire	POLDEN	Déchet :	fines d'RBA traitées			Date	20-févr-04
Colonne de 10 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur utile		Humidité (%)	Masse humide initiale (g)		Masse sèche initiale (g)		
		0,03%	2970		2969		
Granulométrie	< 10 mm	Cond à 64 h		12 400	pH à 64h	12,47	
Référence de lixiviation		Eluat 1	Eluat 2	Eluat 3	Eluat 4	Eluat 5	
Volume percolat (ml)		297,0	2673	2970	23760	297,0	
L/S de la séquence (ml/g)		0,10	0,90	1,00	8,00	0,10	
L/S cumulé (ml/g)		0,10	1,00	2,00	10,00	10,10	
pH		12,47	12,66	12,76	11,97	11,70	
Conductivité (µS/cm à 20°C)		12490	10660	9630	1160	770	
n°	Elément	ld	Concentration en mg/l				
1	Arsenic	0,001	0,01	< ld	0,02	< ld	< ld
2	Cadmium	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
3	Chrome	0,002	< ld	< ld	< ld	0,012	0,03
4	Cuivre	0,002	< ld	0,01	< ld	< ld	< ld
5	Nickel	0,002	< ld	< ld	0,012	< ld	< ld
6	Plomb	0,005	6,05	4,68	6,89	0,177	0,058
7	Antimoine	0,005	0,167	< ld	< ld	0,06	0,067
8	Sélénium	0,002	0,32	0,208	< ld	0,019	0,019
9	Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
10	Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	< ld
11	Thallium	0,010	0,93	0,447	0,885	< ld	< ld

n°	Elément	Teneur en mg/kg en fonction du ratio cumulé				
N°	Elément	LS 0,1	LS 1	LS 2	LS 10	LS 10,1
1	Arsenic	0,0008	0,0008 - 0,0017	0,0158 - 0,0167	0,0158 - 0,0247	0,0158 - 0,0248
2	Cadmium	0 - 0,0005	0 - 0,005	0 - 0,01	0 - 0,05	0 - 0,0505
3	Chrome	0 - 0,0002	0 - 0,002	0 - 0,004	0,096 - 0,1	0,0988 - 0,1028
4	Cuivre	0 - 0,0002	0,009 - 0,0092	0,009 - 0,0112	0,009 - 0,0272	0,009 - 0,0274
5	Nickel	0 - 0,0002	0 - 0,002	0,012 - 0,014	0,012 - 0,03	0,012 - 0,0302
6	Plomb	0,605	4,817	11,707	13,123	13,1288
7	Antimoine	0,0167	0,0167 - 0,0212	0,0167 - 0,0262	0,4967 - 0,5062	0,5034 - 0,5129
8	Sélénium	0,032	0,2192	0,2192 - 0,2212	0,3712 - 0,3732	0,3731 - 0,3751
9	Etain	0 - 0,002	0 - 0,02	0 - 0,04	0 - 0,2	0 - 0,202
10	Tellure	0 - 0,0005	0 - 0,005	0 - 0,01	0 - 0,05	0 - 0,0505
11	Thallium	0,093	0,4953	1,3803	1,3803 - 1,4603	1,3803 - 1,4613

Tableaux de calcul des coefficients de gain de la non disponibilité des polluants à pH naturel (Snat) et après ajout d'1 mmol d'acide ou de base par gramme d'échantillon (G1)

*Toutes les données expérimentales sont en mg/l.*

Le premier tableau concerne une solidification réalisée à partir de 2 déchets brut (50/50%).

Les concentration sur le déchet brut sont donc considérées comme étant les moyennes des résultats pour chacun des bruts.

Tableau 1

Elément	ld*	Déchet M brut		Déchet A brut		Mélange AM brut		Solidifiat		Solidifiat	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH à 48h		12,13	12,2	6,8	8,16			12,29	11,80		
Cl	0,200	10957	10719	438	420	5698	5570	15 000		-163%	/
SO <sub>4</sub>	0,500	1187	1241	836	808	1012	1025			100%	100%
Na	0,010	1082	1073	731	602	907	838	550,8	565	39,2%	120%
Ca	0,001	6972	5147	1996	124	4484	2636	1226	3558	72,7%	226%
Zn	0,001	3,64	2,88	0,663	0,297	2,152	1,589	0,05	0,050	97,7%	100%
Pb	0,005	23,4	16,6	0,065	<ld	11,733	8,300	0,05	0,050	100%	100%
Cr	0,002	0,424	0,323	0,122	0,970	0,273	0,647	0,05	0,05	82%	100%

Les tableaux 2 & 3 suivant comporte chacun trois séries de coefficients calculés pour une même solidification mais pour trois conditions de stockage différentes.

Tableau 2

Elément	Id*	RefC brut		Solidifiat 1		Solidifiat 2		Solidifiat 3		Solidifiat 1		Solidifiat 2		Solidifiat 3	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	G1	Snat	G1	Snat	G1
pH à 48h		11,7	12,3	12,35	11,785	11,72	10,49	8,98	7,46						
Cl	0,200	5533	5563	3814	4196	4570	4547	3198	3048	31%	-1173%	17%	174%	42%	601%
SO <sub>4</sub>	0,500	1054	1884	108	286	218	885	1879	1344	90%	79%	79%	20%	-78%	/
Na	0,010	1866	1800	1700	1715	1310	1390	1040	1080	9%	123%	30%	221%	44%	161%
Ca	0,001	2844	1919	163	530	170	2760	1260	2750	94%	140%	94%	380%	56%	261%
Zn	0,001	0,243	1,660	0,050	0,050	0,050	0,050	0,077	0,050	79%	100%	79%	100%	68%	102%
Pb	0,005	1,410	29,60	0,125	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	91%	100%	93%	100%	93%	100%
Cr	0,002	2,240	2,480	0,051	0,010	0,050	0,106	0,050	0,050	98%	117%	98%	77%	98%	100%

Tableau 3

Elément	Id*	RefH brut		Solidifiat 1		Solidifiat 2		Solidifiat 3		Solidifiat 1		Solidifiat 2		Solidifiat 3	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	G1	Snat	G1	Snat	G1
pH à 48h	0,200	12,09	12,11	12,67	12,13	12,25	11,79	11,94	11,23						
Cl	0,500	13935	13972	4385	4893	4559	4894	4537	4244	69%	-1272%	67%	-805%	67%	892%
SO <sub>4</sub>	0,010	1154	1220	50,00	50,00	198	599		2290	96%	100%	83%	-508%	100%	-3370%
Na	0,001	1720	1718	1020	1025	2260	2326	1880	1558	41%	352%	-31%	/	-9%	/
Ca	0,001	7905	5784	1760	2570	14000	1833	3170	5880	78%	138%	-77%	/	60%	228%
Zn	0,005	5,720	5,200	0,100	0,100	0,357	0,643	0,050	0,050	98%	100%	94%	155%	99%	100%
Pb	0,002	46,40	35,00	0,200	0,200	0,100	0,100	0,100	0,100	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Cr		0,847	0,030	0,100	0,100	0,050	0,050	0,050	0,050	88%	100%	94%	100%	94%	100%

Tableau 4

Elément	ld*	RBA	brut	RBA	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
Arsenic	0,001	< ld	1,960	< ld	0,013	0,00%	99,4%
Cadmium	0,005	< ld	2,300	0,029	0,071	-480%	/
Chrome	0,002	0,022	< ld	0,020	< ld	9,09%	<
Cuivre	0,002	0,021	4,000	0,550	0,009	-2519%	/
Nickel	0,002	< ld	2,000	0,041	0,078	-1950%	/
Plomb	0,005	11,4	1,520	0,014	0,010	99,88%	100%
Antimoine	0,005	< ld	1,650	0,036	0,024	-620%	/
Antimoine	0,002	0,037	0,094	< ld	< ld	94,59%	100%
Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//

Tableau 5

Elément	ld*	Sédim	brut	Sédim	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
Arsenic	0,001	< ld	0,032	0,020	0,900	-1900%	/
Cadmium	0,005	2,59	0,973	< ld	0,745	99,81%	146%
Chrome	0,002	< ld	< ld	0,142	< ld	-7000%	/
Cuivre	0,002	0,654	< ld	< ld	0,005	99,69%	<
Nickel	0,002	2,32	0,902	< ld	0,704	99,91%	150%
Plomb	0,005	0,581	0,032	< ld	< ld	99,14%	100%
Antimoine	0,005	0,026	< ld	0,008	< ld	69,23%	<
Sélénium	0,002	< ld	0,013	0,061	0,093	-2950%	/
Etain	0,020	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Tellure	0,005	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//
Thallium	0,010	< ld	< ld	< ld	< ld	//	//

Tableau 6

Elément	ld*	Cend1	brut	Grave	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,65	8,76	11,71			
Arsenic	0,001	0,001	0,078	<0,001		0,00%	
Béryllium	0,001	<0,001	<0,001	<0,001		0,00%	
Cobalt	0,002	<0,008	0,010	<0,008		0,00%	
Manganèse	0,002	<0,01	0,173	<0,01		0,00%	
Vanadium	0,005	<0,008	1,147	0,014		-180%	
Cadmium	0,005	<0,003	<0,003	<0,003		0,00%	
Chrome	0,002	0,39	1,058	<0,01		99,49%	
Cuivre	0,002	<0,004	0,006	<0,004		0,00%	
Mercur	0,0005	0,003	0,001	0,002		33,33%	
Nickel	0,002	0,025	0,063	<0,01		92,00%	
Plomb	0,005	<0,025	<0,025	<0,025		0,00%	
Zinc	0,001	<0,012	<0,012	<0,012		0,00%	
Etain	0,020	<0,2	<0,2	<0,2		0,00%	
Antimoine	0,005	0,031	0,022	<0,001		83,87%	
Thallium	0,010	<0,07	<0,07	<0,07		0,00%	
Sulfate	0,500	101	428,178	11		89,11%	
Chlorure	0,200	4,40	44,995	4		9,09%	
Chrome VI	0,050	0,279	1,092	0,075		73,12%	



Tableau 7

Elément	ld*	Cend2	brut	Grave	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		10,92		11,62		-6,41%	
Arsenic	0,001	0,005		<0,001		80,00%	
Béryllium	0,001	<0,001		<0,001		0,00%	
Cobalt	0,002	<0,008		<0,008		0,00%	
Manganèse	0,002	<0,01		<0,01		0,00%	
Vanadium	0,005	0,195		0,057		70,77%	
Cadmium	0,005	<0,003		<0,003		0,00%	
Chrome	0,002	0,105		0,011		89,52%	
Cuivre	0,002	<0,004		<0,004		0,00%	
Mercur	0,0005	<0,001		0,001		-100%	
Nickel	0,002	<0,01		<0,01		0,00%	
Plomb	0,005	<0,025		<0,025		0,00%	
Zinc	0,001	<0,012		<0,012		0,00%	
Etain	0,02	<0,2		<0,2		0,00%	
Antimoine	0,005	0,028		<0,001		82,14%	
Thallium	0,01	<0,07		<0,07		0,00%	
Sulfate	0,5	143		71		50,35%	
Chlorure	0,2	15,5		25		-61,29%	
Chrome VI	0,05	0,118		<0,005		57,63%	

Tableau 8

Elément	ld*	RPT	brut	Solidif	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		3,31		11,78			
Soufre (t)		2574		1422		44,76%	
Sulfate	0,500	2856,3		1226,84		57,05%	
Chlorure	0,200	24,3		10,608		56,35%	
Aluminium	0,002	170		0,3		99,82%	
Arsenic	0,001	<ld		0,038		-3700%	
Calcium	0,001	532		1660		-212%	
Cadmium	0,005	0,136		<0,005		96,32%	
Chrome	0,002	0,42		<0,005		99,52%	
Potassium	0,040	20		37		-85,00%	
Nickel	0,002	97,705		0,416		99,57%	
Plomb	0,005	2,73		0,248		90,92%	
Zinc	0,001	30,61		0,122		99,60%	

Tableau 9

Elément	ld*	RPT brut		Solidif traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		3,31		12,31			
Soufre (t)		2574		1296		49,65%	
Sulfate	0,500	2856,3		1440,43		49,57%	
Chlorure	0,200	24,3		6,81		71,98%	
Aluminium	0,002	170		0,78		99,54%	
Arsenic	0,001	<ld		<ld		0,00%	
Calcium	0,001	532		877		-64,85%	
Cadmium	0,005	0,136		0,005		96,32%	
Chrome	0,002	0,42		<0,005		99,52%	
Potassium	0,040	20		44		-120%	
Nickel	0,002	97,705		<ld		100%	
Plomb	0,005	2,73		<ld		99,82%	
Zinc	0,001	30,61		<ld		100%	

Tableau 10

Elément	ld*	RPT brut		Solidif traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		3,31		12,49			
Soufre (t)		2574		1299		49,53%	
Sulfate	0,500	2856,3		1270,01		55,54%	
Chlorure	0,200	24,3		2,754		88,67%	
Aluminium	0,002	170		0,01		99,99%	
Arsenic	0,001	<ld		<0,005		0,00%	
Calcium	0,001	532		1109		-108%	
Cadmium	0,005	0,136		<0,005		96,32%	
Chrome	0,002	0,42		<0,017		99,52%	
Potassium	0,040	20		34		-70,00%	
Nickel	0,002	97,705		<ld		100%	
Plomb	0,005	2,73		<ld		99,82%	
Zinc	0,001	30,61		<ld		100%	

Tableau 11

Elément	ld*	Cend3 brut		Cend3 traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		11,06	10,58	10,41	5,81		
Sulfate	0,500	1793	885	1518	1062	15,34%	50%
Chlorure	0,200	7870	7136	83	101	98,95%	102%
COT	1,000	2,2	0,55	0,8	0,4	63,64%	76%
Chrome VI	0,010	<0,01	0,05	0,11	<0,01	-1000%	/
Arsenic	0,020	<0,02	<0,02	<0,02	0,58	0,00%	<<
Cadmium	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	0,362	0,00%	<<
Chrome	0,010	<0,01	0,0135	0,11	<0,01	-1000%	/
Cuivre	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	0,047	0,00%	<<
Nickel	0,002	<0,02	<0,02	<0,01	0,459	0,00%	<<
Plomb	0,030	<0,03	0,03	<0,03	0,058	0,00%	<<
Zinc	0,010	<0,01	<0,01	<0,01	1,66	0,00%	<<

Tableau 12

Elément	2 ld*	Cend4 brut		Cend4 traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		10,64	5,87	8,52	4,97		
Sulfate	0,500	2573	2115	1898	1538	26,23%	21%
Chlorure	0,200	10492	5687	100	124	99,05%	100%
COT	1,000	2	< 1	0,6	0,6	70,00%	<
Chrome VI	0,010	1,75	<0,01	1,2		31,43%	<
Arsenic	0,020	<0,006	<0,006	< 0,02	0,765	0,00%	<<
Cadmium	0,010	<0,005	<0,005	< 0,01	1,97	0,00%	<<
Chrome	0,010	0,735	0,31	0,426	< 0,01	42,04%	2%
Cuivre	0,010	<0,01	<0,01	< 0,01	0,452	0,00%	<<
Nickel	0,020	<0,02	<0,02	< 0,01	0,253	0,00%	<<
Plomb	0,030	< 0,03	0,005	< 0,03	0,068	0,00%	252%
Zinc	0,010	0,179	0,025	0,113	52,7	36,87%	34247%

Tableau 13

Elément	ld*	Cend5 brut		Cend5 traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,23	11,5	9,24	7,365		
Sulfate	0,500	72	81	1114	1005	-1447%	/
Chlorure	0,200	7096	7341	67	86	99,06%	92%
COT	1,000	5	3,7	0,3	0,35	94,00%	104%
Chrome VI	0,010	<0,01	0,34	0,08	0	-700%	/
Arsenic	0,020	<0,02		< 0,02	0,125	0,00%	625%
Cadmium	0,010	<0,01		0,01	0,022	0,00%	220%
Chrome	0,010	<0,01	0,28	0,073	<0,01	-630%	/
Cuivre	0,010	0,02	0,015	< 0,01	< 0,01	50,00%	100%
Nickel	0,020	0,02	0,02	< 0,01	0,0895	0,00%	<<
Plomb	0,030	2,4	1,23	< 0,03	0,0445	98,75%	101%
Zinc	0,010	0,5	0,31	< 0,01	0,0905	98,00%	142%

Tableau 14

Elément	ld*	Cend6 brut		Cend6 traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		10,2	8,88	8,74	5,75		
Sulfate	0,500	3663	2014	1699	1325	53,62%	77%
Chlorure	0,200	9487	10180	108	165	98,86%	92%
COT	1,000	7,1	7,3	0,4	0,5	94,37%	50%
Chrome VI	0,010	5,75	1,75	2,5		56,52%	38%
Arsenic	0,020	<0,02	< 0,02	< 0,02	1,2	0,00%	<<
Cadmium	0,005	0,01	1,5	<0,005	0,409	50,00%	73%
Chrome	0,010	4,6	1,48	1,83	2,009	60,22%	106%
Cuivre	0,010	0,02	<0,01	< 0,01	0,028	50,00%	<
Nickel	0,020	< 0,02	< 0,02	0,013	0,373	35,00%	<<
Plomb	0,030	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,00%	//
Zinc	0,010	0,19	0,14	0,056	2,84	70,53%	5668%

Tableau 15

Elément	Id*	Cend7 brut		Cend7 traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,31	10,78	10,73	7,44		
Sulfate	0,500	2410	1321	1738	1342	27,88%	64%
Chlorure	0,200	7025	7367			100%	100%
COT	1,000	1,5	1	1,4	0,9	6,67%	0%
Chrome VI	0,010	2,01	2,825	5,33	7,2	-165%	/
Arsenic	0,020	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,04	0,00%	<<
Cadmium	0,010	<0,005	<0,005	<0,005	0,02	0,00%	<<
Chrome	0,010	2,01	2,825	5,33	7,2	-165%	/
Cuivre	0,010	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	0,00%	//
Nickel	0,020	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,109	0,00%	<<
Plomb	0,030	38,4	0,039	< 0,03	< 0,03	99,92%	100%
Zinc	0,010	0,909	< 0,01	< 0,01	0,58	98,90%	<

Tableau 16

Elément	Id*	Ref1 brut		Grave traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,65	8,76	11,4	8,373		
Arsenic	0,001	0,001	0,078	0,002	0,005	-100%	/
Cadmium	0,005	<0,005	<0,005	0,020	0,021	-300%	/
Chrome	0,002	0,39	1,058	0,525	0,206	-34,62%	/
Cuivre	0,002	0,004	0,006	0,054	0,062	-1250%	/
Nickel	0,002	0,025	0,063	<ld		92,00%	105%
Plomb	0,025	<0,025	<0,025	0,021	0,017	16,00%	<<
Zinc	0,012	<0,012	<0,012	0,065	0,288	-442%	/
Sulfate	0,500	101	428,178	783	936,157	-675%	/
Chlorure	0,200	4,40	44,995	62,1	65,116	-1311%	/
Chrome VI	0,050	0,279	1,092	<ld		82,08%	106%

Tableau 17

Elément	Id*	Ref2 brut		Solidif traité		sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,65	8,76	8,6	6,68		
Arsenic	0,001	0,001	0,078	0,009	0,064	-800%	/
Cadmium	0,005	<0,005	<0,005	0,017	0,113	-240%	/
Chrome	0,002	0,39	1,058	3,58	4,070	-818%	/
Cuivre	0,002	0,004	0,006	0,053	0,067	-1225%	/
Nickel	0,002	0,025	0,063	<ld	0,082	92,00%	-110%
Plomb	0,025	<0,025	<0,025	0,022	0,042	12,00%	<<
Zinc	0,012	<0,012	<0,012	0,177	1,532	-1375%	/
Sulfate	0,500	101	428,178	1992	1381	-1872%	/
Chlorure	0,200	4,40	44,995	362	365	-8127%	/
Chrome VI	0,050	0,279	1,092	3,5	3,742	-1154%	/

Tableau 18

Elément	ld*	Ref3	brut	grave	traité	sans correction	
		pH nat	1mmol/g	pH nat	1mmol/g	Snat	Gain1
pH		12,65	8,76	9,47			
Arsenic	0,001	0,001	0,078	0,016		-1500%	
Cadmium	0,005	<0,005	<0,005	<ld		0,00%	
Chrome	0,002	0,39	1,058	0,06		84,62%	
Cuivre	0,002	0,004	0,006	<ld		50,00%	
Nickel	0,002	0,025	0,063	<ld		92,00%	
Plomb	0,025	<0,025	<0,025	<ld		0,00%	
Zinc	0,012	<0,012	<0,012	<ld		0,00%	
Sulfate	0,500	101	428,18	29		71,29%	
Chlorure	0,200	4,40	44,995	160		-3536%	
Chrome VI	0,050	0,279	1,092	<ld		82,08%	