



RE.CO.R.D.

ETUDES N° 02-0126/1A et 03-0126/2A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**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**

décembre 2004

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

Sommaire

1	Rappel de la démarche	3
2	Récapitulatif de la méthodologie.....	3
2.1	Application de la méthodologie au groupement G2 :	3
2.1.1	Analyse des cyanures	4
2.1.2	Cas des métaux lourds.....	3
2.2	Application de la méthodologie au groupement G 5 :	4
2.2.1	Cas des métaux lourds.....	4
2.2.2	Cas des PCB	4
2.3	Application de la méthodologie au groupement G 4 :	5
2.3.1	Etape A : Admissibilité en décharge de DD des déchets partiellement stabilisés ou solidifiés.....	6
2.3.2	Etape B : Admissibilité en décharge de DND des DD partiellement stabilisés (19 03 04*) stables et non réactifs (granulaires ou monolithiques).....	6
2.3.3	Etape C : Caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif	6
2.3.4	Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05).....	8
2.4	Proposition de seuils pour les coefficients CES, CESS, Snat et G1	9

Résumé

Cette étude a pour objectif de valider les propositions techniques issues de la phase exploratoire de l'étude 02.0126/1A réalisée sur cinq groupements de déchets à entrées conditionnelles. Trois groupements sont retenus pour cette phase expérimentale qui consiste à tester la faisabilité des méthodologies retenues pour chaque groupement.

Pour le groupement 2, il est utile de mentionner aux laboratoires d'analyse que le déchet contient des cyanures et lorsque c'est le cas que le déchet est un sel soluble.

Pour le groupement 5, seul l'échantillonnage se révèle délicat est nécessite un tri pour permettre un broyage et un sous échantillonnage correct.

Pour le groupement 4, en plus de la vérification des critères d'accès en décharge de déchets dangereux (vérification des valeurs limites en matière de lixiviation de la décision du 19/12/02), la méthodologie propose différentes étapes d'évaluation du niveau de rétention des polluants contenus dans le déchet initial afin de montrer aussi bien le caractère stable et non réactif [*pour l'accès, en tant que partiellement stabilisés (encore dangereux), en décharge de déchets non dangereux*], que le caractère complètement stabilisé .Celui-ci nécessite de vérifier les mêmes critères qu'auparavant, mais avec des seuils limites plus exigeants.

Les mots clés : déchets dangereux, stable et non réactif, stabilisé, solidifié, entrées conditionnelles.

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 réalisée sur cinq groupements de déchets à entrées conditionnelles.

Trois groupements sont retenus pour cette phase expérimentale qui consiste à tester la faisabilité des méthodologies retenues pour chaque groupement.

2 Méthodologies utilisées

2.1 *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 donc 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.

2.1.1 *Cas des métaux lourds*

La minéralisation des déchets peut être réalisée par la norme NF EN 13 657. Dans le cas des sels, on peut 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	$Tl_2 SO_4$	0,81 g Tl / kg

2.1.2 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. Ce seuil est du au cyanure d'iode, en absence d'iode, le seuil de dangerosité passe à 0,40 g CN/kg de résidus secs.

2.2 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. La difficulté pour ce groupement est d'obtenir un échantillon représentatif pour analyse. Ils contiennent des éléments très durs comme les métaux et la silice, et des éléments très mous comme le plastique et 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).

2.2.1 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 non métalliques se broient aisément. Les métaux selon leurs dimensions et leur nombre sont à trier par nature puis chacune des fractions est prélevée au prorata de sa masse. 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. Les cendres de ces derniers devraient être minéralisées dans la solution utilisée pour le piégeage des métaux dans les fumées lors de l'incinération.

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

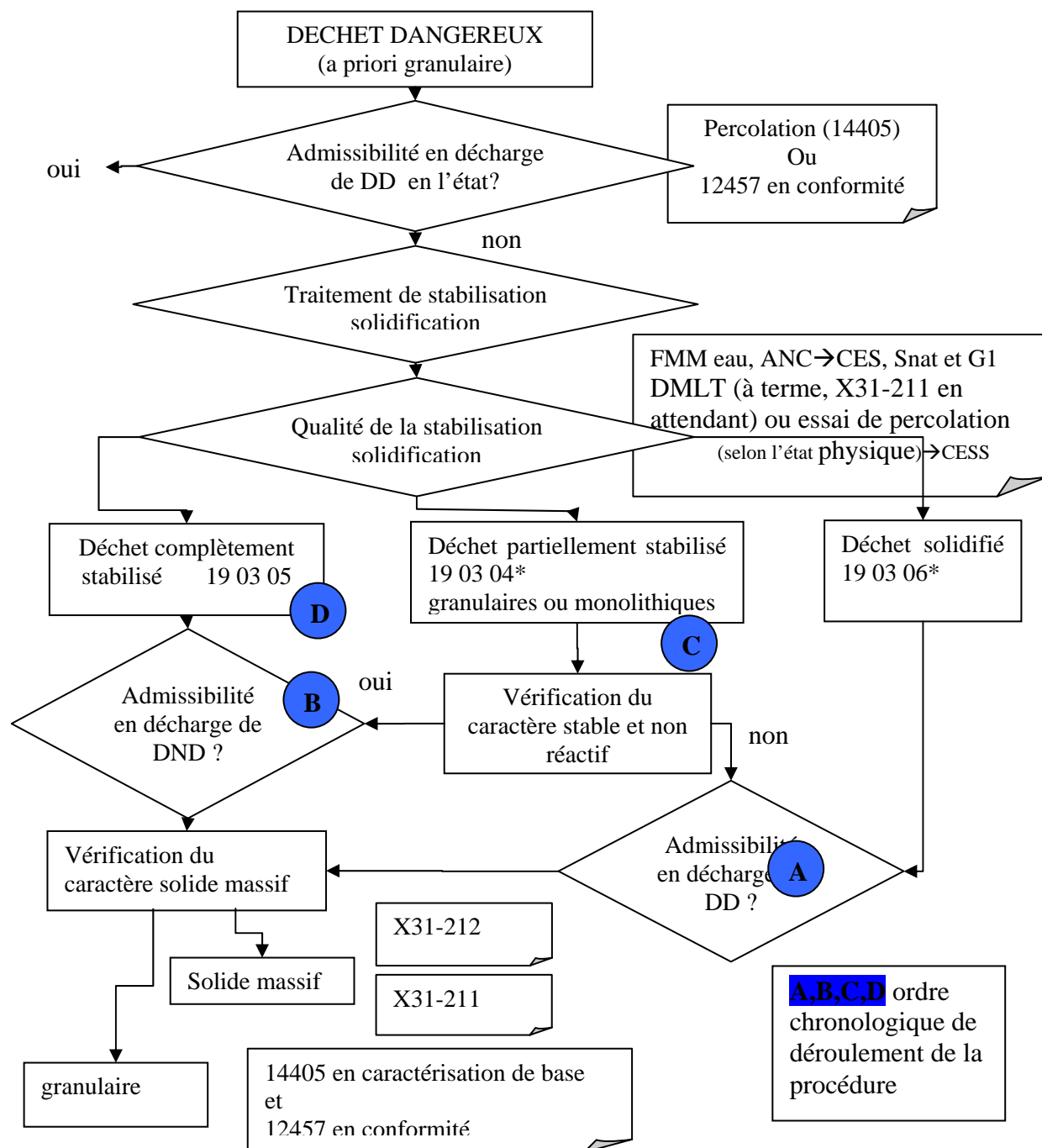
2.2.2 Cas des PCB

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.

**2.3 Application de la méthodologie au groupement G 4 :
19 03 04*, 19 03 05, 19 03 06***

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



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

Admissibilité en décharge de DD solidifiés (19 03 06*) (monolithiques)	X31-211 (1 fois 24h) 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 DD partiellement stabilisés (19 03 04*) (granulaires ou monolithiques ce dernier doit être concasser pour l'essai)	essai de percolation résultats d'analyses à confronter aux seuils DD de la Décision (caractérisation de base) N.B. : 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)

Si les valeurs obtenues pour un déchet sont inférieures au seuils (les valeurs sont indiquées dans le tableau « Valeurs limites en matière de lixiviation de la décision du 19/12/02 » en dernière page de cette synthèse), le déchet est admissible en décharge de déchets dangereux.

2.3.2 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)	essai de percolation ou X31-211 (selon l'état physique) à confronter aux seuils DND de la Décision (seuil à L/S 10 pour l'X31-211)
---	--

Si les valeurs obtenues sur un déchet sont inférieures aux seuils (voire le tableau en dernière page de la synthèse), 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).

2.3.3 Etape C : Caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif

Pour montrer le caractère partiellement stabilisé et stable et non réactif, et 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 partielle des constituants du déchet initial	FMM eau (sur déchet brut et stabilisé) pour détermination des CES, et ANC pour détermination des Snat, G1 , supérieurs à des valeurs à définir
Atténuation significative du relargage à moyen et long terme	DMLT ou essai de percolation (selon l'état physique) pour détermination des CESS minimal 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 :

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

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

Coefficients S_{nat} & G₁

L'amélioration de la rétention (S_{nat}) 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 :

$$S_{natj} = \frac{D_{nat} \text{ brut}_j - D_{nat} \text{ Stab}_j}{D_{nat} \text{ brut}_j} \quad \text{exprimé en \%}$$

Avec $D_{nat} \text{ Brut}$ = la disponibilité de l'élément j du déchet brut mg/l
 $D_{nat} \text{ Stab}$ = la disponibilité de l'élément j du déchet stabilisé en mg/l

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

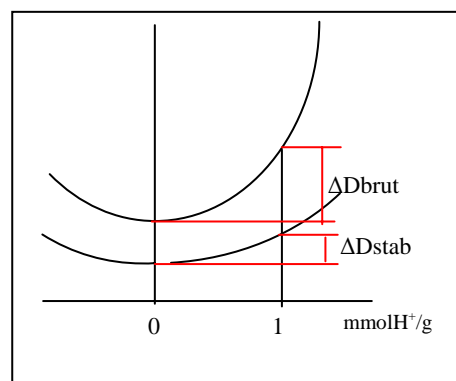
Le gain en stabilité G₁ pour un élément j (à réserver à ceux qui sont considérés comme polluants et sensibles au pH) est exprimé à l'aide des différences de solubilités observées à pH naturel et après ajout de 1mmol d'H⁺ ou d'OH⁻ /g de MS pour le déchet non traité et le déchet traité.

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

$$G_{1j} = \frac{[D1 \text{ brut}_j - D_{nat} \text{ brut}_j] - [D1 \text{ Stab}_j - D_{nat} \text{ Stab}_j]}{D1 \text{ brut}_j - D_{nat} \text{ brut}_j}$$

$$G_{1j} = 1 - \frac{D1 \text{ Stab}_j - D_{nat} \text{ Stab}_j}{D1 \text{ brut}_j - D_{nat} \text{ brut}_j}$$

Avec $D_{nat} \text{ brut}$ = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé à pH naturel en mg/l
 $D1 \text{ brut}_j$ = la disponibilité de l'élément j du déchet brut broyé après ajout de 1 mmol H⁺/g (essai ANC) en mg/l
 $D_{nat} \text{ Stab}$ = 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 défini et calculé seulement dans le cas suivant :
Hors de ces conditions le gain est négatif

$$\left\{ \begin{array}{l} Dnat\ Stab_j < Dnat\ brut_j \\ D1\ Stab_j < D1\ brut_j. \end{array} \right\}$$

Interprétation des valeurs des coefficients CES, Snat et G1

- Lorsque l'un de ces 3 coefficients pour un élément donné est **positif** cela correspond respectivement à une **réelle stabilisation chimique**, ou **une réelle diminution de la disponibilité en cet élément** ou **un réel gain**. Le taux d'amélioration pour l'élément considéré est directement donné par la valeur du coefficient;
- Lorsque le coefficient d'un élément est **nul** il n'y a pas eu d'effet significatif de la stabilisation sur la propriété évaluée ;
- Lorsque le coefficient d'un élément est **négatif** cela correspond soit à sa **déstabilisation** soit à un **apport en cet élément 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 jugée significative si la quantité extraite pour chaque polluant, au ratio L/S = 10 et inférieure au double de la quantité extraite au ratio L/S = 2. Pour le long terme, l'atténuation sera considérée comme suffisante si en plus, la concentration pour le ratio L/S = 10,1 est inférieure à la concentration pour le ratio L/S 10.

2.3.4 Etape D : Complètement stabilisés (19 03 05)

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 requise par les autorités pour un déclassement éventuel pourrait être la vérification des 14 critères de danger de la Directive 91/689. 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 préconisé comme critère pertinent principal, 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 écotoxicologique du déchet <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 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 théoriquement 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 du 19/12/02 pour									
Composants	les déchets dangereux			les DND & les DD « stables et non réactifs » ^(NB)			les inertes		
	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (essai de percolation)	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (essai de percolation)	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (essai de percolation)
	mg/kg de MS	mg/kg de MS	mg/l	mg/kg de MS	mg/kg de MS	mg/l	mg/kg de MS	mg/kg de MS	mg/l
As	6	25	3	0,4	2	0,3	0,1	0,5	0,06
Ba	100	300	60	30	100	20	7	20	4
Cd	3	5	1,7	0,6	1	0,3	0,03	0,04	0,02
Cr total	25	70	15	4	10	2,5	0,2	0,5	0,1
Cu	50	100	60	25	50	30	0,9	2	0,6
Hg	0,5	2	0,3	0,05	0,2	0,03	0,003	0,01	0,002
Mo	20	30	10	5	10	3,5	0,3	0,5	0,2
Ni	20	40	12	5	10	3	0,2	0,4	0,12
Pb	25	50	15	5	10	3	0,2	0,5	0,15
Sb	2	5	1	0,2	0,7	0,15	0,02	0,06	0,1
Se	4	7	3	0,3	0,5	0,2	0,06	0,1	0,04
Zn	90	200	60	25	50	15	2	4	1,2
Chlorure	17 000	25 000	15 000	10 000	15 000	8 500	550	800	460
Fluorure	200	500	120	60	150	40	4	10	2,5
Sulfate	25 000	50 000	17 000	10 000	20 000	7 000	560*	1000*	1500
Indice phénols	-	-	-	-	-	-	0,5	1	0,3
COT sur éluat*	480	1000	320	380	800	250	240	500	160
FS (fraction soluble)**	70000	100000	-	40000	60000	-	2500	4000	-

(NB) : Ces limites concernent les DD « stables et non réactifs » admissibles en décharge pour DND & les DND admis dans les mêmes alvéoles que les DD stables et non réactifs

Les 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, sont rassemblés ci-dessus. Ils comportent trois colonnes de chiffres par type de déchet (DI, DND et DD). 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 au cours de la caractérisation de base.

2.4 Proposition de seuils pour les coefficients CES, CESS, S_{nat} et GI

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 du décret du 18 Avril 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.

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.

Synthesis - Contents

1	Reminder of the approach	3
2	Applied methodologies	3
2.1	Application of the methodology on group 2	3
2.1.1	Cases of the heavy metals	3
2.1.2	Analysis of the cyanides.....	4
2.2	Application of the methodology on group 5	4
2.2.1	Cases of the heavy metals.	4
2.2.2	Case of the PCBs.....	4
2.3	Application to the methodology on group G4.....	5
2.3.1	Step A : Acceptance in hazardous wastes landfill of partly stabilised or solidified wastes	6
2.3.2	Step B : Acceptance in non hazardous wastes landfill of partly stabilised hazardous wastes (19 03 04*) stable and non reactive (granular or monolithic).....	6
2.3.3	Step C : Partly stabilised status, and stable and non reactive status.....	6
2.3.4	Step D : Fully stabilised (19 03 05).....	8
2.4	Proposition of limit values for coefficients CES, CESS, Snat and G1	9

Abstract

This study is aiming at the validation of the technical proposal issued from the exploratory phase of study 020126/1A performed on five groups of wastes with conditioned entries. Three groups have been retained for this experimental study which consisted in testing the feasibility of the methodologies for each group.

For group 2, it has to be mentioned to the analytical laboratory when the waste contains cyanides and when if occurring the waste is a fully soluble salt.. For group 5, only sampling turned to be difficult and required a sorting to allow crushing and a appropriate sub sampling.

For group 4, in addition with the criteria to verify the acceptance in hazardous waste landfill (by verification of the leaching limit values according to decision 19/12/02), the methodology proposes different steps of assessment on the level of retention of the pollutants contained in the initial waste in order to demonstrate either the stable and non reactive status (for acceptance of partly stabilised waste (still hazardous) in non hazardous waste landfills, or the fully stabilised status. This one needs to check the same criteria than previously but with more stringent limit values.

Key words: hazardous wastes, stable and non reactive, stabilised, solidified, conditioned entries.

1 Reminder of the approach

This study is aiming at the validation of the technical proposal issued from the exploratory phase of study 020126/1A performed on five groups of wastes with conditioned entries.

Three groups have been retained for this experimental phase which consisted in testing the feasibility of the methodology proposed for each group.

2 Applied methodologies

2.1 *Application of the methodology on group 2*

06 03 11*, 06 03 13* and 06 03 14

The wastes on group "06 03 Wastes coming from the FFDU of salt and their solutions and metallic oxydes" have the specificity of containing cyanides leading to the production of gaseous cyanhydric acid in acidic context. Consequently it is essential to inform analytical laboratory of the presence of cyanides in order to allow the laboratory to take the necessary precautions.

Concerning the solid salts, it can be also mentioned when the residue is a salt and when it's fully soluble in water or in very weak acid.

2.1.1 *Cases of the heavy metals*

The mineralization of the wastes can be realised according to standard NF EN 13657. In the case of salts, one can try to dissolve the waste previously in demineralized water. If after one hour of heating, a solid residue still subsists, the acid mixture is then introduced drops by drops. One or two millimeters may be sufficient.

The hazardous limits for elementary heavy metals are gathered in following table:

Hazardous limit for heavy meals considered like hazardous.

Element	Salt of heavy metals (the more penalizing)	Chemical formular	Limit value g metal / kg dry waste
Sb	Diantimony trioxide	$Sb_2 O_3$	8.40 g Sb / kg
As	Anhydric lead arsenate	$Pb H As O_4$	0.22 g As / kg
Cd	Hydrated Cd sulfate	$3 Cd SO_4 , 8 H_2O$	0.15 g Cd / kg
Cr	Hydrated Na chromate	$Na_2CrO_4, 10 H_2O$	0.15 g Cr / kg
Cu	Copper arsenite	$Cu As HO_3$	0.34 g Cu / kg
Sn	Hydrated tin chloride	$Sn Cl_2, 2 H_2O$	5.26 g Sn / kg
Hg	Mercury nitrate	$Hg (NO_3)_2$	0.62 g Hg / kg
Ni	Hydrated nickel sulfate	$Ni SO_4, 6 H_2O$	0.22 g Ni / kg
Pb	Anhydric lead arsenate	$Pb H As O_4$	0.84 g Pb / kg
Se	Sodium selenate	$Na_2 Se O_4$	12.55 g Se / kg
Te	Tellurium	no information	- - g Te / kg
Tl	Thallium sulfate	$Tl_2 SO_4$	0.81 g Tl / kg

2.1.2 Analysis of the cyanides

Extraction and analysis of the cyanides (free or total) are performed according to standard NF T 90-107 and NF T 90-108.

According to previous study RECORD 02-0126/1A, it appears that below 0.17g CN/kg of dry wastes, the wastes are considered as non hazardous according to their content in cyanides. This limit is related to an iodine cyanide. Without iodine, the hazardous limit goes to 0.40 g CN/kg of dry waste.

2.2 Application of the methodology on group 5 19 10 09* and 19 10 04

The specificity of this group "19 10 wastes coming from shredding of wastes containing metals" is the heterogeneity of the wastes. The difficulty for this group is to obtain a representative sample for the analysis. They contain very hard substances like metals and silica, and very soft elements like plastics and rubber. The way to obtain reliable analytical results is to sample the wastes in many sub samples according to the initial composition, and to weigh all the fractions (e.g. the very small fractions, the combustible parts, the hard fractions and the metals).

2.2.1 Cases of the heavy metals.

The combustible fractions can be crushed also with CO₂ ice and then burned with captation of the flue gas. The non metallic hard elements can be easily crushed. The metals, according to their dimension and the amount have to be sorted according to the nature, and then, each fraction is sampled, according to the mass. When all the samples are available for all the fractions, we can either mineralize and analyze each fraction separately, or mineralize separately each fraction and mix the obtained solution, according to the initial mass fraction in the waste. The direct mix of the solid samples can't be done for the metals and the combustible parts. The ashes of this part had to be mineralized in the solution used for the captation of the flue gas during the incineration.

The digestions are realized according to the standard NF EN 13657, and the solutions are analysed.

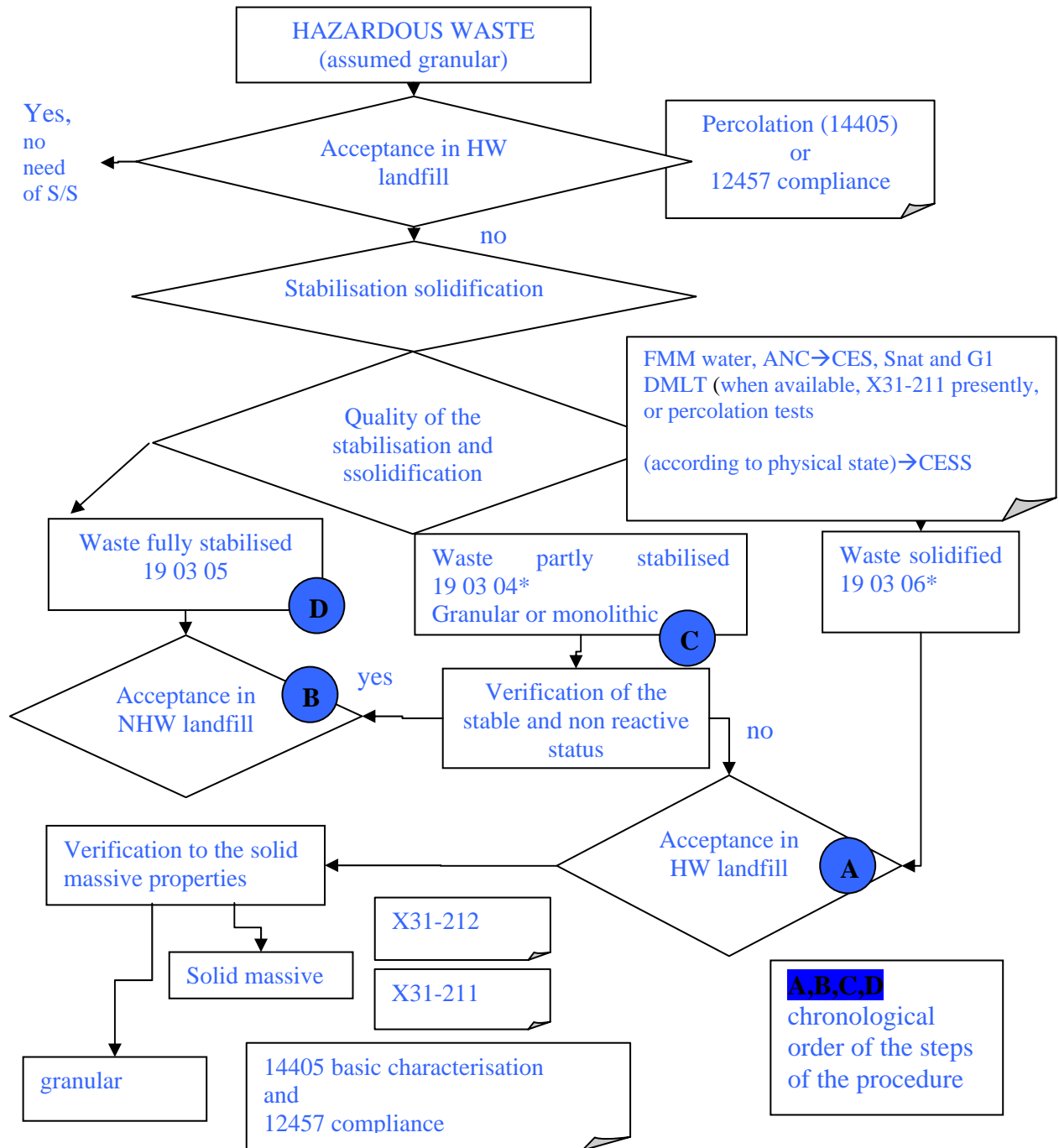
2.2.2 Case of the PCBs.

Reduce the granulometry of the coarse fractions with an appropriate crusher, eventually with CO₂ ice, reconstitute the representative sample, according to the mass of the fractions. The hazardous limit values retained for the PCBs, according to the MEDD is 50 mg/kg of dry mass.

The pre treatment of the samples is realized according to the standard NF ISO 11 464 (december 94). The analysis is realized according to the standard XP X 33.012 (march 00) (analysis with GC/MS/MS) and the results are expressed as congeneric substances.

2.3 Application to the methodology on group G4
19 03 04*, 19 03 05, 19 03 06*

SCHEME OF THE PRINCIPLE OF THE DETERMINATION OF THE HAZARDOUS STATUS OF THE WASTE INITIALLY HAZARDOUS STABILISED/SOLIDIFIED;



2.3.1 Step A : Acceptance in hazardous wastes landfill of partly stabilised or solidified wastes

Acceptance of monolithic solidified hazardous wastes 19 03 06* and monolithic partly stabilised hazardous wastes.	X31-211 (1 time/24h) analytical results to compare to limits from " arrêté du 30 décembre 2002 " transposing the landfill directive and the 19/12/02 decision for hazardous wastes
Acceptance of partly stabilised hazardous wastes (granular) 19 03 04*	Percolation tests analytical results to be compared to limits of the landfill directive (basic authorization) N.B. : In France, basic characterization procedure is not specified in the regulation. Only the EN 12457 compliance test is mentioned

If the results are below the HW limit values. (see table limit values for leaching in 19/12/02 decision).
The waste is accepted in hazardous wastes landfill.

2.3.2 Step B : Acceptance in non hazardous wastes landfill of partly stabilised hazardous wastes (19 03 04*) stable and non reactive (granular or monolithic)

Acceptance in non hazardous wastes landfill of partly stabilised hazardous wastes (19 03 04*) stable and non reactive (granular or monolithic)	Percolation tests or X31-211 (according to the physical state) to be compared to the non hazardous wastes limits of the decision (limit for L/S 10 for X31-211)
--	--

If the results are below the NHW limits (see table of the last page if the synthesis), the waste is potentially accepted in a non hazardous wastes landfill. To be fully accepted, it is necessary to check the stable and non reactive status. (See Step C)

2.3.3 Step C : Partly stabilised status, and stable and non reactive status

To demonstrate the status of "partly stabilised" and "stable and non reactive" of the treated waste, chemical stabilisation of the pollutants of the initial waste and a significant attenuation of the released at medium term have to be demonstrated. For this, we check the two following conditions :

Transformation and partly chemical stabilisation of the constituents of the initial waste	FMM water (on initial waste and stabilised waste) for the determination of CES , and ANC for determination of Snat, G1 , above limit to be defended
Significant attenuation of the release at the medium and long term.	DMLT or percolation tests (according to the physical state) for determination of the minimal CESS and a criterion demonstrating the progressive attenuation of the emission of the pollutants.

Coefficients for the chemical stabilisation (CES)

The calculation of the efficiency coefficients for chemical stabilisation (CES) is based on the results of two tests, FMM water on the initial waste and on the treated waste. The coefficient for given chemical element j, is calculated with the following formula :

$$CES_j = \frac{Q_r \text{ brut}_j - Q_r \text{ Stab}_j}{Q_r \text{ brut}_j} \quad \text{expressed in \%}$$

With $Q_r \text{ Brut}$ = fraction of element j extracted by leaching from crushed initial waste expressed in mg/kg of dry waste
 $Q_r \text{ Stab}$ = fraction of element j extracted by leaching from stabilised waste (potentially crushed to 1mm) (FMM test) expressed in mg/kg of initial dry waste

Coefficients S_{nat} & G_1

The improvement of the retention (S_{nat}) of the pollutants at natural pH after treatment, is calculated on the basis of the concentrations from ANC (TS 14429) for natural pH before and after treatment. The coefficient for given j element is calculated on the same way than previously:

$$S_{natj} = \frac{D_{nat \text{ brut}j} - D_{nat \text{ Stab}j}}{D_{nat \text{ brut}j}} \quad \text{expressed in \%}$$

with $D_{nat \text{ Brut}}$ = Availability of element j on the initial waste in mg/l
 $D_{nat \text{ Stab}}$ = Availability of element j on the stabilised waste in mg/l

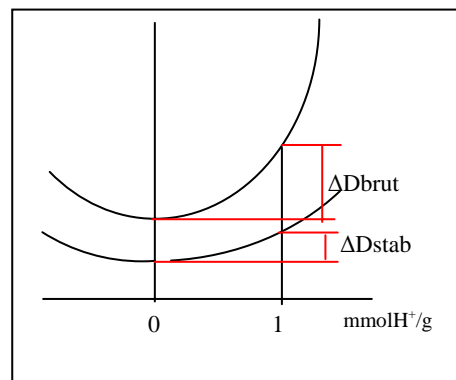
The Gains (G_1) in stability are calculated after the addition of 1 mmol/g of nitric acid or soda to the solution containing the wastes before and after treatment. Nevertheless these values are taken into account only when the pH of eluates are between 4 and 12. The values are potentially obtained from the curve ANC.

The gain in stability G_1 for a given element j (to be used only for the elements considered sensible to pH) is expressed thanks to the solubility differences observed at natural pH and after addition of 1 mmol H^+ or OH^- /g of dry mass for the treated and the non treated waste.

G_1 to be expressed in %, is calculated based on the following formular

$$G_{1j} = \frac{[D_{1 \text{ brut}j} - D_{nat \text{ brut}j}] - [D_{1 \text{ Stab}j} - D_{nat \text{ Stab}j}]}{D_{1 \text{ brut}j} D_{nat \text{ brut}j}}$$

$$G_{1j} = 1 - \frac{D_{1 \text{ Stab}j} - D_{nat \text{ Stab}j}}{D_{1 \text{ brut}j} D_{nat \text{ brut}j}}$$



With $D_{nat \text{ brut}}$ = Availability of the element j on crushed initial waste at natural pH in mg/l
 $D_{1 \text{ brut}j}$ = Availability of the element j on crushed initial waste after addition of 1 mmol H^+ /g (ANC test) in mg/l
 $D_{nat \text{ Stab}}$ = Availability of the element j at natural pH on crushed stabilised waste in mg/l
 $D_{1 \text{ Stab}j}$ = of the element j on crushed stabilised waste after addition of 1 mmol H^+ /g (ANC test) en mg/l

The G_1 gain is defined and calculated only in the following case:

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{nat \text{ Stab}j} < D_{nat \text{ brut}j} \\ D_{1 \text{ Stab}j} < D_{1 \text{ brut}j} \end{array} \right\}$$

Out of these conditions, the gain is negative.

Interpretation of the coefficients values CES, S_{nat} and G_1

- When one of these 3 coefficients is positive for a given element, it corresponds respectively to a real chemical stabilisation, or a real diminution of the availability of this element, or a real

gain. The improvement rate, for the considered element, is directly given by the coefficient value.

- When the coefficient of a given element is zero, there was no significant effect of the stabilisation on the evaluated property.
- When the coefficient of a given element is negative, it means either a destabilisation or a contribution in this given element by the used reactives.

Significant attenuation of the release at the medium and long term.

The attenuation of the release appears as a diminution of the concentration of pollutants in the eluates. It is considered significant if the quantity extracted for each pollutant, to the rate L/S = 10 is below to the double of the quantity extracted to the rate L/S = 2. For the long term, the attenuation will be considered as sufficient if, in addition, the concentration for the rate L/S = 10.1 is below to the concentration for the rate L/S 10.

2.3.4 Step D : Fully stabilised (19 03 05)

A fully stabilised waste is considered as non hazardous. The conditions to be verified are the same as for the stable and non reactive status, with more stringent requirements, concerning the stability to medium and long term.

The further condition required by the authorities for a potential delisting could be the verification of 14 criteria according to Directive 91/689.

In the case of inorganic stabilised wastes, for which the release in pollutants elements is low (below to non hazardous wastes limits), the Member States representatives, participating in landfill directive works, proposed as main pertinent criterion, the H14 one "ecotoxic".

The application of this criterion is not treated in this study.

<i>Deletion of the hazardous character of waste constituents.</i>	<i>Ecotoxicological characterization of waste <limits to define.</i>
---	---

(1) FNADE Landfill Group proposed limits.

For granular wastes, if the non hazardous character is demonstrated, they are accepted in non hazardous landfill as non hazardous wastes. One can verify if results obtained through the percolation test in step B are below to decision limits for inert wastes.

In this case the waste is theoretically acceptable in landfill for inert wastes.

NB : The acceptance in inert wastes landfill of massive wastes is not foreseen, today, by the regulation.

components	Limits values for leaching in 19/12/02 decision								
	hazardous wastes			Non hazardous wastes and hazardous wastes "stables and non reactive" (NB)			passive		
	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (percolation test)	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (percolation test)	L/S = 2 l/kg	L/S = 10 l/kg	C ₀ (percolation test)
mg/kg de of DM	mg/kg de of DM	mg/l	mg/kg de of DM	mg/kg de of DM	mg/l	mg/kg de of DM	mg/kg de of DM	mg/l	
As	6	25	3	0,4	2	0,3	0,1	0,5	0,06
Ba	100	300	60	30	100	20	7	20	4
Cd	3	5	1,7	0,6	1	0,3	0,03	0,04	0,02
Cr total	25	70	15	4	10	2,5	0,2	0,5	0,1
Cu	50	100	60	25	50	30	0,9	2	0,6
Hg	0,5	2	0,3	0,05	0,2	0,03	0,003	0,01	0,002
Mo	20	30	10	5	10	3,5	0,3	0,5	0,2
Ni	20	40	12	5	10	3	0,2	0,4	0,12
Pb	25	50	15	5	10	3	0,2	0,5	0,15
Sb	2	5	1	0,2	0,7	0,15	0,02	0,06	0,1
Se	4	7	3	0,3	0,5	0,2	0,06	0,1	0,04
Zn	90	200	60	25	50	15	2	4	1,2
Chloride	17 000	25 000	15 000	10 000	15 000	8 500	550	800	460
Fluoride	200	500	120	60	150	40	4	10	2,5
Sulfate	25 000	50 000	17 000	10 000	20 000	7 000	560*	1000*	1500
Phenol sign	-	-	-	-	-	-	0,5	1	0,3
COT on eluate*	480	1000	320	380	800	250	240	500	160
FS (soluble fraction)**	70000	100000	-	40000	60000	-	2500	4000	-

(NB) : These limits concerned Hazardous wastes "stables and non reactive, accepted in non hazardous wastes landfill and non hazardous wastes accepted in the same cells than hazardous wastes stable and non reactive.

The limits for the different groups of wastes, given in annex " Criteria and acceptance procedures for wastes landfills) in 19/12/02 decision, are above mentioned in three columns of figures.

The two first concern the limits in mg/kg of dry mass for the L/S ratios of 2 and 10.

These limits are the same for the compliance leaching test EN 12457, and for percolation test for basic characterisation TS 14405.

The third column contains limits in mg/l for the rate L/S of 0,1, and only concern the percolation test during the basic characterisation.

2.4 Proposition of limit values for coefficients CES, CESS, Snat and GI

Significative values notion must be associated :

- On one hand to absolute values of release (50% of 5mg/l is more significative than 50% of 10µg/l), the three times value of quantification limit could be applied here.
- On the other hand to hazardous character of considered elements (heavy metals from the "April 18 Decree", for example.

Some of the proposed criteria are really dependant on standardisation development (in particular for the monoliths).

They can be finalised at this stage

All the values should need to be compared to an important background validation, for over the results gained in this study. They are aiming at launching and supporting debate.

Condition or category in 18/04/02 decree	CES	Snat	G1	CESS (for massive wastes)	Attenuation of the release for solidified waste	Attenuation of the release for granular waste
Solidified waste (19 03 06*)	/	/	/	/	/	/
Partly stabilised waste (19 03 04*)	/	/	/	/	/	/
Stable and non reactive (Condition of landfill directive ; concern above categories classes)	1/ No negative value et 2/ At least, 50% significant value $s > 0,5$ (50%)	1/ No negative value et 2/significative values $> 0,5$ (50%)	1/ D1 StabJ is $< D1$ brutj and 2/ G1 $> 0,5$ (50%)	(*) if a minimum of 50% of CES $> 35\%$ and corresponding CESS $> 0,7$ (70%)	Dynamics in the second half time of release (over three last weeks) $< \sqrt{t}$	Quantity extracted for L/S=2, above half of the extracted quantity for L/S=10 [$Q_{(R2)} > 0,5 \times Q_{(R10)}$]
Stabilised wastes (19 03 05)	1/ No negative value and 2/ All values must be significant and $> 0,75$ (75%)	1/ No negative value and 2/ significative values $> 0,75$ (75%)	1/ D1 StabJ $< D1$ brutj and 2/ G1 $> 0,75$ (75%)		Concentrations $< 3LQ$ in the two last eluates (56 j and maceration)	Concentrations $< 3LQ$ à L/S = 10 and L/S = 10,1

(*) The CESS condition is used only in the case when the CES condition is not met.