

SYNTHESE / EXTENDED ABSTRACT
FRANÇAIS / ENGLISH

**ÉTUDE DE COMPORTEMENT DES DÉCHETS MERCURIELS
EN SCÉNARIO DE STOCKAGE DE CLASSE 1**

**STUDY OF MERCURY CONTAINING WASTES BEHAVIOUR
IN HAZARDOUS WASTES LANDFILL**

juillet 2008

E. VERNUS, J. MÉHU - POLDEN / INSAVALOR

R. POISSON - AETV BALARD



Crée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets – 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.

En Bibliographie, le document dont est issue cette synthèse sera cité sous la référence :

RECORD, Etude de comportement des déchets mercuriels en scénario de stockage de classe 1, 2008, 208 p, n°06-0136/1A

RESUME

Cette étude a consisté à effectuer un bilan des conditions susceptibles d'émettre du mercure dans l'air ou dans l'eau au cours des différentes étapes de prise en charge des principaux déchets mercuriels en décharge de classe 1.

Ce travail a été mené sur la base d'une veille réglementaire et d'une évaluation du gisement de déchets mercuriels en utilisant les données bibliographiques disponibles, en consultant les acteurs concernés et en réalisant le bilan des masses de mercure entrant et sortant des principaux procédés de production industrielle concernés.

Une deuxième étape a consisté en une évaluation théorique du comportement du mercure et des risques associés. Elle a été menée en identifiant les formes chimiques du mercure et leurs propriétés dans les déchets et ceci pour les différentes étapes de la prise en charge des déchets en centre de stockage de classe 1.

Ce travail a permis d'identifier les différents scénarios caractéristiques de prise en charge des déchets en centre de classe I susceptibles d'engendrer des risques sanitaires et environnementaux.

Des recommandations visant à limiter ces risques sont dressées à l'issue de ce rapport.

MOTS CLES

Mercure, déchets mercuriels, comportement du mercure, stockage de déchets dangereux, décharge de classe 1.

SUMMARY

This study consists in an assessment of the conditions likely to emit mercury in the air or water during the different steps leading to the storage of mercury-containing wastes in hazardous waste landfill.

This work was conducted on the basis of a regulatory watch and an assessment of the quantity and the nature of mercury wastes by using available bibliographic data, consulting the stakeholders and achieving balance masses of mercury entering and leaving the main industrial production processes involved.

The second stage consisted of a theoretical evaluation of the behaviour of mercury and associated risks. It was conducted by identifying the chemical forms of mercury in the waste considered and their properties during the different steps of management of wastes in hazardous waste landfill.

This work has lead to the characterisation of the different scenarios of waste management in hazardous waste landfill generating health and environmental risks.

Recommendations to mitigate these risks are compiled at the end of this report

KEY WORDS

Mercury, mercury wastes, behaviour of mercury, storage or landfill of hazardous wastes.

CONTEXTE DE L'ETUDE

Le mercure représente aujourd'hui un enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires mondiales : après le drame de Minamata (intoxication aux composés de mercure) et une prise de conscience grandissante des impacts planétaires des émissions de mercure, des décisions et mesures ont été prises pour réduire les émissions industrielles de mercure et celles liées aux déchets. Parmi celles-ci, on peut citer l'initiative prise par la Commission européenne qui a adopté une stratégie communautaire en matière de mercure en 2005. A l'échelle internationale, l'évaluation globale du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) sur le mercure est une première étape vers une stratégie mondiale.

Le but, à long terme, de ces documents d'orientation est d'interdire totalement son utilisation comme constituant entrant dans la fabrication et la formulation de produits comme par exemple les équipements électriques et électroniques ou la production de chlore.

Ces orientations ont des conséquences sur le gisement de certains déchets mercuriels. Une partie de ces déchets est constituée de produits en fin de vie contenant du mercure, d'autres apparaissent avec le démantèlement d'installations de production utilisant le mercure et enfin d'autres encore résultent du traitement d'effluents gazeux contenant du mercure.

Ces gisements de déchets doivent être pris en compte dans la gestion des centres de stockage de déchets dangereux, car ces derniers représentent la principale filière d'élimination ultime des déchets mercuriels ou tout du moins, des résidus de traitement de ces déchets.

Actuellement, un seuil réglementaire basé sur la fraction lixiviable a été défini pour l'admission de ces déchets. Or, la toxicité du mercure sous certaines de ses formes laisse penser que la seule concentration soluble de cet élément dans le lixiviat ne permet pas de rendre suffisamment compte du risque potentiel notamment sanitaire. C'est pour cette raison que RECORD a initié cette étude qui a comme objectif d'identifier les principaux scénarios susceptibles d'engendrer des risques sanitaires et environnementaux du fait du comportement du mercure et de ses composés lors du stockage de déchets dangereux.

OBJECTIF ET PLAN DE L'ETUDE

Les trois principaux objectifs de l'étude sont :

- effectuer un bilan des différentes conditions susceptibles d'émettre du mercure dans l'air et dans l'eau au cours des opérations de stockage de déchets mercuriels en centre de classe 1,
- estimer les émissions de mercure au cours des scénarios de prise en charge des déchets en classe 1,
- définir des données d'entrée en vue d'une évaluation des risques sanitaires et environnementaux.

Pour atteindre ces objectifs, l'étude est décomposée en trois phases :

1. Evaluation bibliographique synthétique du gisement de déchets :
 - o Déchets provenant de l'industrie de la chimie et de la combustion,
 - o Produits de consommation en fin de vie,
2. Évaluation théorique du comportement du mercure et des risques associés :
 - o Identification des formes chimiques du mercure dans les déchets considérés et des conditions de sa mobilisation,
 - o Définition de scénarios caractéristiques de prise en charge des déchets en centre de classe I,
 - o Définition du terme source (émissions potentielles de mercure dans l'eau et l'air),
3. Analyse des résultats :
 - o Données du terme source au regard de référentiels environnementaux et sanitaires,
 - o Recommandations en matière de méthodologie et de travaux en vue de minimiser les risques liés aux conditions de stockage de déchets mercuriels en Centre de Classe 1.

PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS

D'après l'étude bibliographique complétée par des entretiens avec les principaux opérateurs du traitement de déchets dangereux ainsi que par l'analyse des bilans en mercure des grands procédés industriels concernés, les déchets contenant du mercure et qui sont destinés à être stockés en centre de classe 1 sont principalement des terres polluées, et gravats de démolition notamment d'anciennes installations de production de chlore par électrolyse à cathode de mercure ainsi que des résidus d'épuration de neutralisation et de filtration des effluents gazeux de grands secteurs industriels tels que la production de chlore, la sidérurgie, la production d'énergie ou encore la production de ciment et de chaux. Les REFIOM représentent eux-mêmes un important gisement de déchets dangereux stockés en centre de classe 1. Leur teneur en mercure, qui évolue globalement à la baisse, n'a pas pu être déterminée avec précision.

Les produits en fin de vie ne sont pas directement reçus en classe 1, mais les résidus générés par l'activité de valorisation de ces déchets peuvent y être admis. Il s'agit de charbons actifs contenus dans les filtres des effluents gazeux de ces installations.

La principale forme chimique du mercure présent dans ces déchets a été déterminée sur la base des données disponibles sur les équilibres du mercure en solution aqueuse d'une part et en phase gazeuse d'autre part, en particulier lors de processus de combustion.

Ainsi, dans les **terres et gravats pollués** le mercure se présente principalement sous forme métallique (Hg^0) voire oxydée ($Hg(II)$) en milieu oxydant, Il peut aussi être sous la forme de précipité HgS en présence de soufre si le milieu est pauvre en oxygène. Si il est présent sous une forme oxydée, éventuellement complexée avec des chlorures, le mercure présente toutefois de fortes chances de se trouver en majorité adsorbé sur les oxydes et hydroxydes du sol.

Dans les **résidus de neutralisation des fumées**, et en particulier des fumées d'incinération d'ordures ménagères, le mercure est principalement présent sous forme $HgCl_2$ particulièrement soluble. La solubilisation du mercure est toutefois diminuée du fait de l'adsorption du mercure $Hg(II)$ sur des oxydes basiques du type CaO , MgO et TiO_2 . On retiendra également que ces oxydes basiques et notamment la chaux et la magnésie sont capables, lors de la combustion, de réduire les espèces mercurielles en Hg^0 . La seule forme de mercure présente dans les résidus de neutralisation est la forme oxydée $Hg(II)$, la forme Hg^0 éventuellement formée lors de la combustion doit être retrouvée dans les charbons actifs utilisés en complément éventuel du traitement pour la captation des dioxines. Cette situation se retrouve dans les UIOM mais peut également concerner les centrales thermiques et la sidérurgie.

Dans les **charbons actifs**, il convient de distinguer le cas des **charbons actifs sulfurés** qui ont une capacité d'adsorption du mercure importante et qui conduisent à la formation de liaisons chimiques $Hg-S$ stables. Les **charbons actifs non sulfurés** en revanche ne retiennent que la forme oxydée $Hg(II)$ par adsorption uniquement. Compte tenu de leur teneur en mercure, ces charbons actifs sont traités par distillation sous vide partiel pour éliminer la plus grande partie de leur contenu en mercure avant leur stockage en centre de classe 1 sauf dans le cas des UIOM où ils sont incorporés aux REFIOM.

Les caractéristiques essentielles des principales formes chimiques du mercure présent dans ces déchets au regard de leur comportement sont résumées ainsi :

- le mercure métallique Hg^0 présente une faible solubilité mais une tension de vapeur non négligeable si on la compare aux concentrations limites admissibles dans l'air ambiant pour la santé des travailleurs. L'augmentation de la température et le contact avec les eaux de pluie tendent à augmenter la quantité volatilisée du mercure métallique ;
- En conditions oxydantes, le mercure métallique tend à former des espèces plus solubles. Les formes oxydées du mercure et en particulier $HgCl_2$ présentent une solubilité importante mais sont peu volatils à température ordinaire et peuvent être adsorbés sur de nombreux sites d'oxydes et hydroxydes présents dans les déchets ou dans les sols. Des conditions réductrices tendent à former du mercure métallique volatil ;
- le précipité HgS est très peu soluble, non volatil et stable tant que les conditions réductrices et de contact avec les eaux et l'air sont maintenues.

Pour chacun de ces grands types de déchets mercuriels, les conditions de prise en charge en vue de leur stockage en centre de classe 1 ont été examinées et différents scénarios susceptibles d'engendrer ou non des risques sanitaires et environnementaux ont été proposés.

Trois scénarios de **conditions de prélèvement sur site (A)** peuvent être distingués pour les terres polluées et gravats de démolition :

- Scénario A 1 : Mise en place d'un plan d'échantillonnage, prélèvement d'un grand nombre d'échantillons et conditionnement étanche,
- Scénario A 2 : Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable, constitution de lots de composition homogène, échantillonnage et conditionnement étanche,
- Scénario A 3 : Broyage (gravats de démolition) ou tamisage (terres) sur site à l'air libre, échantillonnage du broyat ou du tamisat et conditionnement étanche.

Deux scénarios de **conditionnement des déchets entrant sur le site (B)** peuvent être pris en compte :

- Scénario B 1 : Conditionnement à l'abri de l'air et des eaux de pluie (notamment en big-bags)
- Scénario B 2 : Conditionnement en vrac au contact de l'air et des eaux de pluie,

Trois scénarios de **stockage des déchets sur le site (C)** peuvent être pris en compte :

- Scénario C 1 : Précipitation ou maintien du mercure sous forme HgS et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique)
- Scénario C 2 : Réduction ou maintien du mercure sous forme Hg⁰ et maintien des conditions réductrices (éventuellement par le biais d'une solidification au moyen de liants hydraulique),
- Scénario C 3 : Exposition en milieu humide en présence d'oxygène dissout et de chlorures,

Des ordres de grandeur des concentrations en mercure susceptibles d'être relevées dans l'air au-dessus d'alvéoles de stockage de déchets contenant des formes de mercure volatiles ont été proposés sur la base de concentrations mesurées au-dessus de sols présentant des dépôts de mercure sous forme de particules ou de gaz condensé. Ces concentrations sont très largement supérieures (d'un facteur allant de 40 à 4 000) à la valeur maximale d'exposition aux vapeurs de mercure des travailleurs en ambiance de travail.

Une estimation de la masse maximale cumulée de mercure susceptible d'être émise en 1 an, dans les conditions d'un modèle de stockage, a été proposée. Cette estimation prend en compte les phénomènes d'adsorption des formes oxydées du mercure (avec une valeur de K_D de 19 à 300 l/kg) mais elle ne tient pas compte de l'ensemble complexe des interactions liées à l'environnement physico-chimique des déchets.

Par comparaison avec les concentrations limites réglementaires, on observe que seul HgS présente une valeur limite de solubilité inférieure aux seuils de potabilité et de potabilisation et que les autres formes de mercure ont une limite de solubilité supérieure d'un facteur 20 (Hg⁰), 40 (Hg(OH)₂) et 4.10⁴ (HgCl₂).

ANALYSE ET COMMENTAIRES DES RESULTATS

Les différents scénarios de prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1 ont été examinés sous l'angle des risques sanitaires par une évaluation grossière basée sur les risques d'exposition des travailleurs et des populations environnantes à des concentrations non négligeables en vapeurs de mercure.

Cette évaluation permet de distinguer les conditions susceptibles d'engendrer des risques sanitaires des situations plus sûres à privilégier. Il ressort de cette évaluation que :

- les opérations de prélèvement hors site et de réception des terres et gravats de démolition sur le site nécessitent la mise en œuvre de mesures de protection individuelle quelque soient les conditions de prélèvement et de conditionnement ;
- tout traitement visant à stabiliser le mercure sous la forme Hg⁰ y compris dans une matrice solidifiée à base de liants hydrauliques risque d'exposer les travailleurs et la population environnante à des vapeurs de mercure.

Le même travail d'analyse des scénarios de prise en charge des déchets mercuriels en centre de stockage de classe 1 a été mené en vue d'identifier les risques environnementaux par émission de mercure vers l'eau et l'air.

Il ressort de cette évaluation que :

- Les opérations de broyage et de tamisage sur site des terres et gravats peut être générateur d'émissions de vapeur de mercure ;
- Le conditionnement des déchets à l'abri de l'air et des eaux de pluie est à privilégier par rapport au transport en vrac ;
- Le stockage du mercure sous la forme HgS est le moyen qui entraîne le moins de risques d'émission de mercure vers l'eau et l'air.

Afin de mieux anticiper les risques sanitaires et environnementaux, un certain nombre de caractérisations apparaissent nécessaires à l'admission du déchet sur le site d'une part et au cours du stockage d'autre part :

- Admission du déchet :
 - o Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur le site de prélèvement pour la protection des travailleurs et de l'environnement ;
 - o Vérification de la teneur en mercure dans l'espace de tête du flacon de lixiviation du déchet pour apprécier la propension du mercure dans le déchet à se volatiliser ;
 - o Détermination du potentiel Redox du déchet pour estimer la spéciation du mercure ;
 - o Détermination de la Capacité de neutralisation acido-basique pour apprécier la sensibilité du déchet à une variation de pH en conditions de stockage ;
 - o Caractérisation de la solubilité du mercure dans le contexte physico-chimique du stockage et de l'influence du pH et du ratio L/S pour caractériser la sensibilité de la rétention du mercure dans le déchet en conditions de stockage.
- Stockage :
 - o Vérification périodique du potentiel d'oxydo-réduction de l'environnement du déchet (lorsque la mesure est réalisable) ;
 - o Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur l'alvéole pour la protection des travailleurs et de l'environnement ;

CONCLUSIONS

Le gisement actuel et prévisible de déchets mercuriels représentant un enjeu pour les exploitants de Centres de stockage de classe 1 a été identifié. Le travail préliminaire, qui a consisté à étudier les données existantes, les textes réglementaires, et à synthétiser ces données, a permis une meilleure compréhension de la problématique.

L'étude théorique du comportement du mercure appliquée au contexte imposé par les différentes phases de prise en charge de déchets en centre de stockage de classe 1 a permis d'identifier les formes chimiques de mercure impliquées et les conditions susceptibles d'engendrer des risques sanitaires et des risques environnementaux

Il en ressort que le premier facteur d'influence sur la mobilité (sa volatilité et sa solubilité) du mercure est sa spéciation. Cette dernière dépend de la nature du déchet et de son environnement, La combinaison constituée par le déchet dans son environnement va fixer les caractéristiques du milieu comme le potentiel d'oxydo-réduction, le pH, la température, la présence d'eau et d'anions. Les chlorures seront à l'origine de la formation de composés mercuriels très solubles tandis que le soufre sera à l'origine de la formation de précipités peu solubles. L'étanchéité du contenant du déchet a aussi une influence significative sur sa disponibilité à l'air et à l'eau et son contact avec le milieu.

A l'issue de cette étude, des recommandations ont été formulées en matière de limitation des risques sanitaires et environnementaux par le choix de scénarios de prise en charge adaptés mais aussi par une meilleure caractérisation des déchets et du comportement du mercure qu'ils contiennent.

CONTEXT OF THE STUDY

Mercury represents today a major stake of the environmental and health world policies : after the drama of Minamata (intoxication with composed of mercury) and an awakening growing of the planetary impacts of the mercury emissions, decisions and measurements were taken to reduce the industrial emissions of mercury and those related to waste.

Among those, one can quote the initiative taken by the European Commission which adopted a Community strategy concerning mercury in 2005. At the international scale, the global evaluation of the United Nations for Environment Program (UNEP) on mercury is a first stage towards a world strategy.

The ultimate goal of these guidelines is to completely prohibit its use as a component entering manufacture and the formulation of products such as for example the electric and electronic components or chlorine production.

These guidelines have consequences on the amount of some mercury containing wastes. Part of these wastes are made up of mercury containing products at the end of their lifetime, others appear with the dismantling of industrial facilities using mercury and finally other ones result from mercury containing flue gas processing.

These wastes must be taken into account in the management of hazardous waste landfills, because these landfills represent the main possible choice of ultimate disposal of mercury containing wastes or at least, of the residues resulting from the treatment of these wastes.

Currently, a lawful threshold based on the leachable fraction was defined for the admission of these wastes in landfill. However, the toxicity of some forms of mercury lets think that the only soluble concentration of this element in the eluate does not make it possible to account for in particular health potential risk sufficiently. For this reason RECORD initiated this study which objective is to identify the main scenarios likely to generate health and environmental risks because of the behavior of mercury and its compounds during the storage of dangerous waste.

OBJECT AND THE STUDY PLAN

The three main aims of the study are:

- to carry out an assessment of the various conditions likely to emit mercury in the air and water during operations of storage of mercury containing wastes in hazardous wastes landfill,
- to estimate the mercury emissions during scenarios of management of wastes in hazardous wastes landfill,
- to define data input for an evaluation of the health and environmental risks.

To achieve these goals, the study is broken up into three steps :

- Synthetic bibliographical evaluation of the amount of waste :
 - o Waste coming from the industry of chemistry and combustion,
 - o Consumer products at the end of their lifetime,
- Theoretical evaluation of the behavior of mercury and the associated risks :
 - o Identification of the chemical forms of mercury in wastes considered and the conditions of its mobilization,
 - o Definition of characteristic scenarios of management of wastes in hazardous wastes landfill,
 - o Definition of the source term (potential mercury emissions in water and in the air),
- Results analyzes :
 - o Data of the source term taking into consideration environmental and health references,
 - o Methodological recommendations and future work in order to minimize the risks related to the conditions of storage of mercury containing wastes in hazardous landfill.

MAIN RESULTS OBTAINED

According to the bibliographical study supplemented by discussions with the main operators of the treatment of hazardous wastes as by the analysis of the mercury assessments of the great industrial processes concerned, mercury containing wastes intended to be stored in hazardous wastes landfill are mainly polluted soils, and demolition rubble specially coming from old chlor-alkali production plants as well as air pollution control residues and filtration residues from the flue gas of great industrial sectors such as the chlor-alkali production, the iron and steel industry, the energy production or the cement and lime manufacture. The APC residues represent themselves an important amount of hazardous wastes stored in hazardous wastes landfill. Their mercury content, which follows a descending slope, could not be precisely determined

End-life products are not directly admitted in hazardous wastes landfill, but the residues generated by the treatment of these wastes can be allowed there. These are made up of activated carbon contained in the filters used for the treatment of the flue gas of these installations.

The principal chemical shape of mercury present in these wastes was given on the basis of the data available on balances of mercury in aqueous solution on the one hand and gas phase on the other hand, specially during combustion process.

Thus, in the polluted soils and rubbles, mercury is presented mainly in metal form (Hg^0) or oxidised form ($Hg(II)$) when disposed in an oxidising medium. It can also be present as HgS precipitate in the presence of sulphur if the content of oxygen in the medium is low. If it is present as an oxidized form, possibly complexed with chlorides, mercury will surely be mainly adsorbed on oxides and hydroxides present in the soil.

In the air pollution control residues resulting from the neutralization of fumes, and specially the fume of Municipal Solid Wastes Incineration, mercury is mainly present in particularly soluble $HgCl_2$ form. The solubilisation of mercury however is decreased because of adsorption of mercury $Hg(II)$ on basic oxides such as CaO , MgO and TiO_2 . One will also retain that these basic oxides and specially lime and magnesia are able, during combustion, to reduce the mercuric species into Hg^0 . The only mercury species present in the air pollution control residues is the oxidized form $Hg(II)$, the Hg^0 form possibly formed during combustion must be found in the activated carbon used as a complementary treatment for collecting dioxins. This situation is found mainly in the MSWI but can also relate to the power stations and the iron and steel industry.

In the case of activated carbon, sulphured activated carbon must be examined separately because of their high mercury adsorption capacity and their ability to promote very stable chemical $Hg-S$ bonds. Unsulphured activated carbon do only retain the oxidised form $Hg(II)$ of the mercury towards weak adsorption interactions. Taking into account their mercury content, these wastes are treated by vacuum distillation to extract the major part of their mercury content before storing in hazardous waste landfill. This is not the case of activated carbon used for dioxin adsorption in MSWI flue gas which are mixed with APC residues.

The essential properties of the main chemical species of mercury present in these wastes are summarised as follows considering their behaviour :

- Metallic Hg^0 mercury presents a low solubility but its vapour pressure is not negligible considering admissible limit values in ambient air for workers health. Increasing temperature and contact with rainwater tend to increase the amount of vaporised metallic mercury ;
- In oxidising conditions, metallic mercury tends to form more soluble species. Oxidised mercury species and specially $HgCl_2$ have a high solubility but their volatilization is low at ordinary temperature. These oxidised species can be adsorbed on many adsorption oxides and hydroxides sites present at the surface of wastes or soils. Reducing conditions tend to form volatile metallic mercury species
- The HgS precipitate is far from soluble, nonvolatile and stable as long as it is disposed in reducing conditions apart from rain falls and direct contact with the air

For each one of the great types of mercury containing wastes, the conditions of their management in order to dispose them of in an hazardous wastes landfill were examined and various scenarios likely to generate or not health and environmental risks were proposed.

Three scenarios of "on site sampling conditions" (A) can be defined for contaminated soils and demolition wastes :

- A 1 scenario : definition of a sampling strategy, sampling of a great number of samples and tight conditioning
- A 2 scenario : on site treatment aiming at extracting technically separable Mercury, constitution of homogeneous batches, sampling and tight conditioning
- A 3 scenario : crushing (demolition wastes) or sieving (contaminated soils) on site at ambient conditions, sampling of the crushed or sieved materials and tight conditioning

Two scenarios of "conditioning of wastes entering the landfill site" (B) can be defined for the overall mercury containing wastes :

- B 1 scenario : conditioning safe from the air and rainwater (for example in big-bags)
- B 2 scenario : bulk conditioning in contact with the air and the rainwater

Three scenarios of "storage of waste on the site" (C) can be defined for the overall mercury containing wastes :

- C 1 scenario : Precipitation or maintenance of HgS species of mercury and maintenance of the reducing conditions (possibly by the means of a solidification with hydraulic binders)
- C 2 scenario : Reduction or maintenance of mercury in Hg⁰ form and maintenance of the reducing conditions (possibly by the means of a solidification with hydraulic binders)
- C 3 scenario : Exposure in wet medium in the presence of dissolved oxygen and chlorides.

Orders of magnitude of the mercury concentrations likely to be raised in the air above storage cells of volatile mercury containing wastes were proposed on the basis of concentration measured above soils presenting condensed gas or mercury particles deposits. These concentrations are very largely higher (of a going factor from 40 to 4.000) than the maximum value of exposure to the mercury vapors of the workers in environment of work.

An estimate of the cumulated maximum mercury mass likely to be emitted in 1 year, under the conditions of a model of storage, was proposed. This estimate takes into account the phenomena of adsorption of the oxidized mercury species (with a value of K_D of 19 to 300 l/kg) but it does not take account of the complex whole of the interactions related to the physicochemical environment of waste.

By comparing with the lawful limit values, one observes that only HgS presents a limiting value of solubility lower than the thresholds of potability and potabilisation and that the other mercury species exceed these threshold values more than 20 (Hg⁰), 4 0 (Hg (OH)₂) and 4.10⁴ fold (HgCl₂).

ANALYSIS OF RESULTS AND COMMENTS

The various scenarios of management of mercury containing waste in hazardous waste landfill were examined under the angle of the health risks by a coarse evaluation based on the risks of exposure of the workers and the populations surrounding to considerable mercury vapor concentrations.

This evaluation makes it possible to distinguish the conditions likely to generate health risks of the surer situations to privilege. It comes out from this evaluation that:

- the operations of off site sampling and reception of the contaminated soils and demolition wastes on the site require the implementation of individual protection measures in any scenario.
- any treatment aiming at stabilizing mercury in the Hg⁰ form including in a solidified matrix containing hydraulic binders is likely to expose the workers and the population surrounding to mercury vapors.

The same work of analysis of the scenarios of management of mercury containing wastes in hazardous wastes landfill was undertaken in order to identify the environmental risks by mercury emission towards water and the air.

It comes out from this evaluation that:

- The operations of crushing and sieving on site of the contaminated soils and demolition wastes can be generating mercury vapor emissions ;
- The conditioning of waste safe from the air and rainwater is to be privileged compared to bulk transport;
- The storage of mercury in the HgS form is the means which involves less risks of mercury emission towards water and the air

In order to better anticipate the health and environmental risks, various characterizations appear necessary to the admission of waste on the site on the one hand and during storage on the other hand

- Admission of waste :
 - i. Determination of the total gas mercury concentration on the site of sampling for the environment and workers protection ;
 - ii. Checking of the mercury content in the head space of the bottle of leaching of waste to appreciate the ability of mercury in waste to volatilize ;
 - iii. Determination of the Redox potential of waste to estimate the mercury speciation ;
 - iv. Determination of the Acido-basic Neutralization Capacity to appreciate the sensitivity of waste to a variation of pH in conditions of storage ;
 - v. Characterization of the solubility of mercury in the physicochemical context of the storage and the influence of the pH and L/S ratio to characterize the sensitivity of the retention of mercury in waste in conditions of storage.
- Storage of waste :
 - i. Routine checking of the oxydoreduction potential of the environment of waste (when measurement is practicable); Determination of the total gas mercury concentration on the cell for the environment and workers protection;

CONCLUSIONS

The current and foreseeable amount of mercury containing wastes representing a stake for the owners of hazardous wastes landfills was identified. The preliminary work, which consisted in studying the existing data, the lawful texts, and synthesizing these data, allowed a better comprehension of the problems.

The theoretical study of the behavior of mercury applied to the context imposed by the various steps of management of wastes in hazardous wastes landfill made it possible to identify the chemical species of mercury implied and the conditions likely to generate health risks and environmental risks.

This reveals that the first influence factor on the mobility (its volatility and its solubility) of mercury is its speciation. The latter depends on the nature of waste and from its environment. The combination consisting of a waste in its environment will fix characteristics of the medium like the oxydoreduction potential, the pH, the temperature, the presence of water and anions. The chlorides will be at the origin of the formation of very soluble species of mercury while sulphur will be at the origin of the formation of not very soluble precipitates. The sealing of the container of waste has also a significant influence on its availability with the air and water and its contact with the medium.

At the end of this study, recommendations were made as regards to mitigation of the health and environmental risks by the choice of adapted scenarios of management but also by a better characterization of waste and behavior of the mercury contained in these wastes.