

# Etude du gisement et évaluation du comportement de déchets mercuriels en scénarios de stockage de classe 1



Division POLDEN



INSAVALOR – Division POLDEN

AETV Balard

4 juillet 2008 - Paris





# Contexte de l'étude

- Le mercure, enjeu majeur des politiques environnementales et sanitaires internationales :
  - Stratégie communautaire (CE)
  - Programme des Nations Unies pour l'Environnement
- Une finalité recherchée : limitation voire interdiction totale de l'utilisation de mercure dans la fabrication et la composition des produits mis sur le marché (thermomètres depuis mars 99, VHU depuis juillet 2003) y compris la production de chlore par électrolyse à cathode de mercure (échéance 31/12/2019)
- Conséquences sur la gestion des déchets : gisement important de déchets à éliminer dans des conditions satisfaisantes pour l'environnement et la santé (dont des installations appelées à être démantelées)



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Contexte de l'étude

- Stockage des déchets mercuriels : les conditions d'admission et de stockage des déchets mercuriels en centre de Classe 1 sont-elles suffisantes pour garantir l'absence d'impact environnemental et sanitaire ?
  - Quels sont ces déchets ?
  - Quelles sont les scénarios à risque qui nécessiteraient des études plus approfondies ?



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Etapes de l'étude

- Inventaire des déchets mercuriels orientés vers le stockage
- Conditions susceptibles d'engendrer des émissions de mercure vers l'eau et l'air
- Synthèse des conditions « à risque » lors du stockage des déchets mercuriels et recommandations



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Gisement de déchets mercuriels destinés au stockage

- Produits en fin de vie :  
Pas d'élimination directe par stockage mais après démercuration
- Déchets de la Chimie (production de Chlore) :  
Stockage de terres et gravats pollués et charbons actifs soufrés selon leur teneur en mercure (après pré-traitement éventuel)
- Déchets de procédés thermiques :  
Résidus d'épuration des fumées d'incinération de déchets, de la sidérurgie, de la production d'énergie et de la production de ciment et de chaux



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Méthode d'estimation du gisement : Déchets mercuriels de la Chimie et des procédés thermiques

- D'après les données accessibles du Registre Français des Émissions Polluantes (IREP) :
  - Emissions annuelles de Hg dans l'atmosphère par secteur d'activité
  - Production de déchets : très peu de déchets contenant explicitement du mercure («contenant des métaux lourds» voire « contenant des substances dangereuses»)
- Recoupement d'informations (notamment à partir des Bref et données d'émission CITEPA) pour construire le bilan :

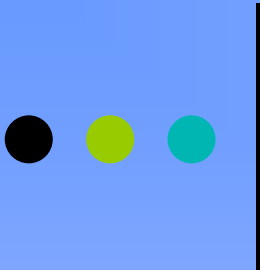
Quantité (Hg) entrante = quantité (Hg) rejetée + **quantité (Hg) piégée**  
(matière première ou déchet)      (émissions atmosphériques et autres)      (déchets)



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Gisement de déchets mercuriels pour le stockage en Classe 1

Nature de déchet	Gisement de déchet	Forme majoritaire de mercure	Teneur en mercure	Flux Hg (stock)	Mode de stockage
Gravats de démolition	240 à 400 000 t	Hg°	10 à 400 mg/kg	o 2 à 160 t (avant prétraitement)	o Vrac o Big bag o Stabilisé
Terres polluées	100 à 500 000 t	Hg°	100 mg/kg (+/- 50 à 100)	o 10 à 50 t (avant prétraitement)	o Vrac o Big bag o Stabilisé
REFIOM o Gâteaux de filtration o REF secs o Cendres volantes	400 000 t o 15 à 50 000 t/an o 50 à 120 000 t/an o 90 à 130 000 t/an	o HgCl <sub>2</sub> o Hg° ou HgCl <sub>2</sub> o Hg° ou HgCl <sub>2</sub>	1 à 50 mg/kg o 20 à 750mg/kg o 1 à 75 mg/kg o 1 à 30 mg/kg	0,4 à 20 t/an	Stabilisé
Autres REF et charbons actifs o Produits en fin de vie o Production de chlore o Sidérurgie o Production d'énergie	qq t/an 400 à 600 t/an 130 000 t/an 110 000 t/an	HgS ou Hg(II)	50 à 100 mg/kg 20 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg 50 à 100 mg/kg	qq kg/an 8 - 60kg/an 6 - 13 t/an 6 - 11 t/an (avant prétraitement)	o Big bag o Stabilisé
Poudres de tubes fluorescents démercurisées	280 t/an	Hg°	< 10 mg/kg	0,5t/an (avant prétraitement)	Big bag



# Propriétés caractéristiques du mercure

- On le trouve principalement sous forme métallique (**Hg°**) ou oxydée (**Hg(II)**) ;
- Hg° présente un **faible solubilité** dans l'eau (20 µg/l) mais **20 fois supérieure** à la concentration **limite réglementaire** pour la consommation humaine ;
- Hg° présente un **faible tension de vapeur** (14 mg/m<sup>3</sup>) mais **280 fois supérieure** à la **limite réglementaire** d'exposition professionnelle en ambiance de travail ;
- Hg° est **stable** dans un grand domaine de potentiel redox ;
- Hg° est capable de **s'amalgamer** avec de nombreux métaux ;
- La seule phase insoluble du mercure est le sulfure de mercure (HgS) qui est l'espèce mercurielle la **plus abondante** de la croûte terrestre
- Le mercure est capable de **liaisons covalentes** avec le **soufre** et le carbone
- Hg° forme notamment des composés organiques **méthyl** et **diméthylmercure** qui forment des liaisons encore plus fortes avec le soufre. Ces espèces sont accumulées dans les organismes vivants de la chaîne alimentaire.



4 juillet 2008 - Paris





# Comportement du mercure en milieu aqueux : $\text{Hg}^{\circ}$

- Sauf conditions très oxydantes, l'**espèce stable** est le  $\text{Hg}^{\circ}$ .
- Dans le temps les  $\text{Hg}^{2+}$  se réduisent en  $\text{Hg}^{\circ}$  sauf si milieu oxydant.
- Le mercure métallique, contrairement à ses homologues le Zn et le Cd, ne **se dissout ni dans les acides ni dans les bases**.
- Par contre en **milieu très réducteur** ( $E = -2\text{V}$ ) on peut avoir formation de l'espèce gazeuse  **$\text{HgH}$** .
- La **solubilité** du  $\text{Hg}^{\circ}$  dans l'eau est **très faible** et dépendante de la **température** et de la **teneur en oxygène** de l'eau
- $\text{Hg}^{\circ}$  a une **tension de vapeur** et s'il n'est pas en conditionnement étanche, il libèrera du **mercure vapeur**.
- D'autre part s'il est en **milieu oxydant**, il donnera du  **$\text{Hg(II)}$** .



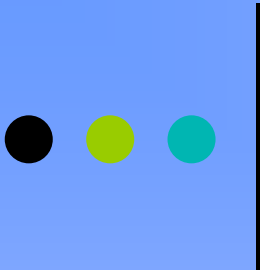
4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN

# Comportement du mercure en milieu aqueux : $\text{Hg}^{2+}$ et $\text{HgS}$

- Les ions  $\text{Hg}^{2+}$  peuvent être complexés par de nombreux anions. Mais à ces niveaux de faible concentration on retrouve essentiellement ( $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ), ( $\text{HgCl}_2$ ) et l'hydroxychlorure.
- $\text{HgCl}_2(\text{aq})$ , et  $\text{Hg}(\text{OH})_2(\text{aq})$  sont beaucoup **plus solubles** que  $\text{Hg}^0$  :
  - $\text{Hg}(\text{OH})_2$  60 mg(Hg)/l
  - $\text{HgCl}_2$  60 g(Hg)/l
- Mais il y a possibilité d'**adsorption** des ions  $\text{Hg}(\text{II})$  sur des solides comme l'alumine, la silice, l'oxyde de fer ou des argiles. Ces oxydes vont disposer de sites OH (1 à 3 sites/nm<sup>2</sup>) sur lesquels les cations pourront s'adsorber : Quantité adsorbée (en fonction du pH et de la surface spécifique) de l'ordre de 0,3 mg/m<sup>2</sup>.
- La solubilité du **HgS** se situera, en fonction du pH et de la teneur en soufre, entre  $2 \cdot 10^{-7}$  et  $2 \cdot 10^{-15}$  g(Hg)/l. la solubilité est plus forte en milieu acide et basique son minimum se situe à pH 10
- La conjonction d'un **fort excès de soufre** ( $\text{S}/\text{Hg} > 10$ ) et d'un **fort pH** ( $> 10$ ), va entraîner une **solubilisation du HgS**, du fait de la formation de disulfure de mercure soluble (jusqu'à 0,06 mg/l).
- En **milieu humide et oxydant (notamment en solution saturée en oxygène)**, il peut y avoir une **oxydation lente** du soufre en  $\text{SO}_4^{2-}$  et par là-même une solubilisation et la formation de  $\text{Hg}^{2+}$
- Les ions  $\text{Hg}(\text{II})$  en milieu liant hydraulique non oxydant vont se réduire en  $\text{Hg}^0$  qui va diffuser sous forme gazeuse dans le temps



# Comportement du mercure en milieu aqueux : méthyl-mercure

- Formation de méthyl-mercure :
  - Ne peut se faire **que par voie biotique** par le truchement de Bactéries sulfato-réductrices ou méthanogènes :
  - dans des zones humides, sédiments de rivière, dans certains types de sol.
  - milieu anoxique,
  - température optimum autour de 35°C,
  - pH entre 6 et 7
  
- Destruction de méthyl-mercure :
  - Biotique :
    - Bactéries produisant les enzymes
      - lyase organomercurielle qui transforme le MeHg en méthane et Hg(II).
      - réductase mercurique qui réduit le Hg(II) en Hg(0).
    - Bactéries sulfato-réductrices
      - formation de sulfure de diméthylmercure (MeHg)<sub>2</sub>S qui se dégrade en sulfure de mercure et méthane
  
  - Photodégradation :  
MeHgCl est transformé en  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}^0 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{MeCl}$
  
  - Réduction électrochimique :  
réduction du CH<sub>3</sub>Hg avec formation de radicaux MeHg• qui ensuite se décomposent en Hg<sup>0</sup> et CH<sub>4</sub>



# Comportement du mercure contenu dans les déchets mercuriels

- Terres polluées et gravats
  - Selon le potentiel redox et le pH : **Hg<sup>°</sup>** ou **Hg(II)**.
  - **Hg(II)** risques de solubilisation atténués par l'adsorption sur des oxydes ou hydroxydes mais pas par les liants hydrauliques classiques. Si le Hg(II) se transforme en Hg<sup>°</sup>, il y a risque d'émission de Hg(gaz)
  - **Hg<sup>°</sup>** faible solubilisation mais risques de volatilisation : adsorption ou désorption en fonction de
    - la concentration du mercure dans l'air,
    - la température du sol,
    - les précipitations,
    - le rayonnement solaire.



# Comportement du mercure contenu dans les déchets mercuriels

- Résidus de neutralisation des fumées
  - Présence majoritairement : **Hg(II)**.  
Risques de solubilisation atténués par l'adsorption sur des oxydes ou hydroxydes mais pas par les liants hydrauliques classiques. Si le Hg(II) se transforme en Hg<sup>°</sup>, il y a risque d'émission de Hg(gaz)
- Charbons actifs
  - Non sulfurés : adsorption uniquement de **Hg(II)**.  
Risques de solubilisation atténués par l'adsorption sur des oxydes et hydroxydes mais pas par les liants hydrauliques classiques
  - Sulfurés : adsorption de **Hg<sup>°</sup>** et **Hg(II)** formant **HgS**  
Comportement stable du HgS sauf exposition en milieu oxydant et humide



# Comportement du mercure contenu dans les déchets mercuriels en centre de classe 1

## o Cas des gravats de démolition\*

Teneur en mercure (mg/kg)	Forme initiale du mercure	Conditions initiales	Mobilité	Paramètres favorables à la mobilisation	Paramètres favorables à la rétention
10 à 400	Hg°	Potentiel Redox : 120 à 320 mV pH 11 à 12	Faible solubilité (20µg/l) Volatilité importante	Réduction granulométrique libérant le mercure retenu dans la porosité des bétons Solubilisation par oxydation et complexation avec des chlorures ou de la matière organique Volatilisation par augmentation de la température et par contact avec les eaux de pluie	Précipitation en présence de soufre (HgS) et maintien de conditions réductrices Adsorption des espèces oxydées sur les oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium et maintien des conditions de pH et de concentration en espèces ioniques

\*démantèlement installations de production de chlore



4 juillet 2008 - Paris



# Identification des étapes de prise en charge des déchets

1

Échantillonnage sur site

Analyse au laboratoire

acceptation

2

Réception sur site classe I

Échantillonnage

Analyse au laboratoire

déchets stables en l'état

déchets à stabiliser

3

Prétraitement ?

Stabilisation

4

Stockage

5



4 juillet 2008 - Paris





# Identification des scénarios à risque sanitaire et environnemental

- Cas des terres et gravats de démolition (Hg°) :  
Etape de prélèvement sur site

1

Scénario 1	Scénario 2	Scénario 3
<ul style="list-style-type: none"><li>● Mise en place d'un plan d'échantillonnage avec analyse sur site</li><li>● Prélèvement d'un grand nombre d'échantillons de gravats</li><li>● Conditionnement étanche</li></ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Traitement sur site visant à extraire le mercure techniquement séparable</li><li>● Constitution de lots de composition homogène</li><li>● Echantillonnage parmi les lots</li><li>● Conditionnement étanche</li></ul> <p><b>Solubilisation négligeable</b> <b>Volatilisation faible</b></p>	<ul style="list-style-type: none"><li>● Broyage sur site à l'air libre</li><li>● Echantillonnage du broyat</li><li>● Conditionnement étanche</li></ul> <p><b>Solubilisation faible</b> <b>Volatilisation importante</b></p>

- Cas des résidus de neutralisation des fumées
- Cas des charbons actifs non soufrés
- Cas des charbons actifs soufrés



4 juillet 2008 - Paris





## Principales recommandations : risques sanitaires

- 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 quelles que soient les conditions de prélèvement et de conditionnement ;
- Tout traitement visant à stabiliser le mercure sous la forme  $Hg^0$  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.



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



## Principales recommandations : risques environnementaux

- Les opérations de broyage et de tamisage sur site des terres et gravats sont à éviter car elles peuvent être génératrices 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.



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Principales recommandations : Caractérisation

- Admission des déchets
  - Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur le site de prélèvement ;
  - Vérification de la teneur en mercure dans l'espace de tête du flacon de lixiviation ;
  - Détermination du potentiel Redox du déchet ;
  - Caractérisation de la solubilité du mercure dans le contexte physico-chimique du stockage (influence du pH et du ratio L/S).
  
- Stockage des déchets
  - Vérification périodique de la présence de mercure soluble dans l'environnement du déchet ;
  - Détermination de la concentration en mercure gazeux total sur l'alvéole pour la protection des travailleurs et de l'environnement ;



# Perspectives

- **Vérification des tendances sur le comportement du mercure**
  - Confirmer les teneurs en mercure des principaux déchets mercuriels destinés au stockage en centre de classe 1 ;
  - Vérifier les teneurs en mercure dans l'espace de tête de flacons de lixiviation (admission en décharge) ;
  - Etudier les conditions de formation et destruction de méthyl-mercure en centre de stockage ;
  - Proposer un modèle de comportement à la lixiviation du mercure dans le contexte physico-chimique du stockage (influence du redox, du pH et du ratio L/S, ...).
  
- **Stabilisation du mercure des déchets mercuriels**
  - Optimiser les conditions de formation et de maintien de HgS dans les principaux déchets mercuriels destinés au stockage en classe 1 ;
  - Vérifier les conditions limites de la stabilité de HgS (milieu plus ou moins humide et oxydant) vis-à-vis des conditions de stockage en classe 1 ;



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN



# Questions ?



4 juillet 2008 - Paris



Division  
POLDEN