HAL
open science

Caractéristiques et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Guillaume Pepin, Bernard Bartet, Michel Nomine

To cite this version:

Guillaume Pepin, Bernard Bartet, Michel Nomine. Caractéristiques et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM). Colloque MIOM 2001, Oct 2001, Orléans, France. pp.146-151. ineris-00972238

HAL Id: ineris-00972238

https://ineris.hal.science/ineris-00972238

Submitted on 3 Apr 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Caractéristiques et détermination de la matière organique dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères (MIOM)

Guillaume Pépin [1], Bernard Bartet [1], Michel Nominé [1]
(1) INERIS, Direction des Risques Chroniques, Parc Alata B.P. n° 2, 60550 VERNEUIL-EN-HALATTE.

RÉSUMÉ

Une bonne maîtrise de la quantification et la connaissance de la nature de la matière organique résiduelle dans les MIOM s'avèrent être des enjeux importants pour une optimisation de la gestion des résidus urbains. La matière organique est classiquement déterminée par perte au feu et plus rarement par détermination du carbone organique total. Une présentation critique des différentes méthodes d'analyse appliquées aux MIOM apporte des données quant à leur signification et leur précision. Une généralisation de la quantification de ce paramètre et sa normalisation prochaine devraient permettre une approche plus rigoureuse de la matière organique dans les Résidus de Procédés Thermiques dont les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM).

1. INTRODUCTION

Les ordures ménagères et déchets municipaux assimilés sont constitués pour une large part de matière organique (matières plastiques, papiers, déchets alimentaires, textiles, bois...). Bien que l'efficacité de combustion des équipements collectifs d'incinération ne cesse de progresser, il subsiste dans les Mâchefers d'Incinération d'Ordures Ménagères (MIOM) des matières organiques résiduelles. Leur nature et leur teneur dépendent principalement de la composition des ordures ménagères entrant, et des caractéristiques techniques de fonctionnement de l'incinérateur (conditions de combustion et type de four). Ces teneurs résiduelles en matières organiques sont susceptibles d'influencer fortement le comportement du matériau dans des conditions de stockage ou de réutilisation en technique routière.

2. TEXTES RÈGLEMENTAIRES RELATIFS À LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES MIOM

Deux principaux textes réglementent la teneur en matière organique dans les MIOM. La circulaire du 9 mai 1994 relative à l'élimination des MIOM et la récente directive européenne 200/76/CE du 4 décembre 2000 qui encadre l'incinération des déchets.

Dans le cas de la circulaire, le paramètre « matière organique » est contrôlé d'une part par la détermination directe du taux d'imbrûlés après 4 heures de calcination à 500 °C et d'autre part par détermination du carbone organique total (COT) sur les éluats issus l'essai de lixiviation NFX 31-210. Les limites fixées par le législateur sont respectivement de 5 % et 1 500 mg/kg pour que les mâchefers intègrent la catégorie V (valorisation).

La directive, quant à elle, indique que les conditions d'exploitation des installations d'incinération doivent permettre de maintenir la teneur en carbone organique total (COT) des cendres et des mâchefers inférieure à 3 % en poids sec ou que leur perte au feu soit inférieure à 5 % de ce poids sec.

Une étude réalisée sur 43 usines en France (Amokrane et *al.*, 1998) a montré que le déclassement des mâchefers en catégorie M (maturation) ou S (stockage) était principalement lié à des taux élevés en imbrûlés et à de fortes concentrations lixiviées en plomb, COT et fraction soluble globale. Dans une logique d'évolution vers une mise en décharge de résidus ultimes (loi n° 92-646 du 13 juillet 1992) et de limitation de l'impact des résidus réutilisés, la caractérisation de la matière organique dans les MIOM devient un élément majeur de la gestion des déchets urbains.

3. CARACTÉRISTIQUES DE LA MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES MIOM

3.1. Composition globale

L'observation d'un stock de mâchefers frais, permet souvent d'identifier la présence d'imbrûlés de type papier, cartons, fragments de coton, fibres synthétiques, fragments d'os, pelures d'agrumes et de bananes. La matière organique est majoritairement constituée de cellulose et lignine provenant de déchets ayant mal brûlé. Les autres constituants plus faiblement représentés, sont extractibles à l'eau ou

dans une moindre mesure par des solvants organiques apolaires. Les substances extractibles à l'eau sont constituées par des substances humiques, des acides carboxyliques et divers composés hydroxylés dont le glycérol. Les substances extractibles par des solvants organiques apolaires sont des alcanes linéaires (12 < n < 36), des stéroïdes (biodégradables), des acides gras saturés, des polluants plus persistants notamment des phtalates (chimiquement stables et peu biodégradables), des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques, composés toxiques générés en conditions de pyrolyse), des PCB (biphényls polychlorés) ou encore des dioxines et furanes à l'état de trace (Dugenest et *al.*, 1999 ; Pavasars, 2000). Sur un plan quantitatif, une estimation grossière est proposée par Pavasars (2000).

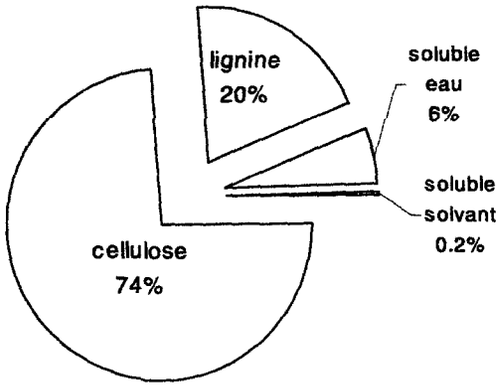

Fig. 1 - Estimation grossière de la composition de la matière organique dans les MIOM (d'après Pavasars, 2000).

3.2. Détermination de la teneur en matière organique dans les MIOM

La matière organique est classiquement déterminée par perte au feu et plus rarement par détermination du carbone organique total. Le suivi régulier des installations françaises d'incinération a généré de nombreuses données concernant des mesures des taux d'imbrûlés et du carbone organique total (COT). Aucune compilation de l'ensemble des campagnes de caractérisation des mâchefers n'a été réalisée, à ce jour. Ceci rend difficile une comparaison correcte des teneurs en matière organique observées, prenant en compte les spécificités des installations et notamment le type de four utilisé (à grille, tournant, à lit fluidisé). Toutefois, les valeurs relevées dans la littérature montrent que les teneurs moyennes en COT et en imbrûlés dans les mâchefers se situent approximativement dans les fourchettes respectives de [0,5 % à 4,5 %] et [1 % à 6 %] de la masse sèche. La fraction soluble en COT après trois lixiviations suivant la norme NFX 31-210 s'échelonne entre 250 et 2 000 mg/kg sec.

3.3. Distribution de la matière organique

Après séparation des fractions supérieures à 4mm et notamment de celles composées essentiellement d'imbrûlés (papier, cartons etc...), les plus fortes teneurs en matière organiques sont mesurées pour les particules les plus fines (< 0,315 mm) (Dugenest et *al.*, 1999). Cependant, compte tenu des profils de distribution granulométrique des mâchefers les plus fortes teneurs de matière organique se situe dans les classes granulométriques suivantes [3,35-2,36 mm] (20 %) ; [2,36-1 mm] (32 %) ; [1-0,63 mm] (11 %).

3.4. Évolution de la matière organique dans les MIOM

De nombreux auteurs (Dugenest et *al.*, 1999; Pascual et *al.*, 1996) ont noté une influence du vieillissement et de la maturation sur la fraction soluble en carbone organique et sur la teneur en carbone organique dans les mâchefers. L'évolution de la matière organique du mâchefer au cours de la maturation est principalement régie par deux types de mécanismes réactionnels, biotique et physico-chimique. Dugenest et *al.* (1999) ont pu noter une croissance des micro-organismes et la biodégradation de la matière organique disponible sur un stock de mâchefers (acides carboxyliques, n-alcanes) au cours des quatre premiers mois de maturation. Au terme de cette période, le niveau d'activité des micro-organismes décroît faute de substrat disponible. Au cours de treize mois de maturation, la transformation des phtalates n'a pas été observée.

Par ailleurs, plusieurs semaines après leur extraction du four, l'oxydation lente et ménagée des imbrûlés se poursuit. **Celle-ci est d'ailleurs catalysée par l'élévation de température concomitante** au sein du tas. Une étude visant à étudier l'influence de la préparation de l'échantillon sur le C.O.T (Pépin et *al.*, 1996) a fait apparaître une diminution de la teneur en COT après étuvage à 103 °C pendant 24 heure. Suivant le mâchefer étudié, cette diminution varie de 13 à 30 %.

4. MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE ORGANIQUE

Etant donné la diversité des composés organiques possibles, le dosage quantitatif de chacun des constituants organiques d'origine naturelle et anthropogénique n'est pas systématiquement envisageable. De ce fait, il est nécessaire de recourir à la mesure de paramètres globaux tels que le taux d'imbrûlés et la perte au feu.

4.1. La détermination du taux d'imbrûlés

La méthode la plus couramment utilisée est la mesure du « taux d'imbrûlés » par perte au feu à 500 °C, 4 heures, sur le déchet préalablement séché à 103°C. Cet essai est transposé d'essais destinés à déterminer la fraction utile des combustibles solides. Cette technique, peut donner dans le cas des mâchefers des résultats très éloignés de la valeur réelle du taux de matières organiques. En effet la perte au feu mesure une perte de masse sans distinction de nature. Elle ne permet pas de différencier les phénomènes d'oxydation de la matière carbonée des autres processus chimiques tels que la décomposition d'hydrates, de certains carbonates et la volatilisation de certains sels. Ce qui peut se traduire d'ailleurs par une augmentation du taux d'imbrûlés dans le temps. Ainsi, la maturation d'un mâchefer engendre la carbonatation de certains ions disponibles (Ca, Mg, Fe,...) et, par précipitation de minéraux hydratés des composés de faible stabilité thermique. Ces derniers sont instables à 500°C et donc pris en compte dans le taux d'imbrûlés. Ainsi on aboutit au paradoxe suivant, bien que la matière organique présente décroîsse au cours de la maturation, le taux d'imbrûlés augmente.Ainsi, des mâchefers considérés comme valorisables à la date T peuvent ne plus l'être à la date T + 3 mois du fait de leur évolution, au regard du seuil réglementaire pour le taux d'imbrûlés.

4.2. La détermination du carbone organique total

Parmi les techniques analytiques actuellement disponibles, la mesure du carbone organique total est la façon la plus fiable et la plus exacte de caractériser la composition d'un déchet en terme de matière organique. Les méthodes d'analyses existantes permettent d'effectuer la détermination du carbone organique soit par différence (Carbone Total - Carbone Inorganique Total), soit après élimination du Carbone Inorganique Total.

a) Le carbone total (CT)

Les méthodes se classent en deux grandes familles, voie sèche ou voie humide.

Méthode par voie sèche : Sous l'action conjuguée d'une élévation de température (au-delà de 800°C) et d'un courant d'oxygène, le carbone inorganique (essentiellement carbonates) est décomposé et le carbone organique est oxydé, ce qui conduit globalement à la production de CO_2. Le dosage de CO_2 ne pose pas de problème particulier. Des méthodes plus ou moins sensibles sont disponibles telles que titrimétrie, volumétrie, spectrophotométrie, absorption IR[35], conductimétrie, chromatographie, etc. Les points à examiner pour l'application aux déchets sont essentiellement :

- La taille de la prise d'essai qui, à cause de l'hétérogénéité doit être relativement importante pour des raisons de représentativité,
- La variabilité des teneurs en carbone à mesurer,
- La maîtrise des interférences liées composés gazeux autre que CO_2 pour les méthodes basées sur un train d'absorption (composés fluorés et halogénés, NO_2, SO_2).

[35] IR : spectroscopie Infra Rouge

Méthode par voie humide : Elle repose sur l'oxydation par le dichromate en milieu acide qui conduit à l'émission de CO_2 que l'on dose. Cette méthode de faible coût et facile à mettre en oeuvre est adoptée comme référence pour les sols dans une optique agronomique (Nelson *et* al., 1982; NF X31-109). Il en existe un certain nombre de variantes qui diffèrent par la nature des réactifs, la température de réaction, la méthode de dosage du CO_2. La réaction exploitée est la suivante :

$$2\ Cr_2O_7^{2-} + 3C^\circ + 16\ H^+ \Leftrightarrow 4\ Cr^{3+} + 3\ CO_2 + 8\ H_2O.$$

Le dosage porte soit sur le $Cr_2O_7^{2-}$ non consommé (dosage en retour) soit sur le Cr^{3+} formé. Le calcul du COT repose sur l'hypothèse que tous les atomes de carbone sont à l'état d'oxydation 0 et qu'il n'existe pas d'autres substances oxydables. L'application de cette méthode aux MIOM n'est pas pertinente. La présence de certaines espèces minérales oxydables conduit à des valeurs par excès (Cl^-, Fe^{++}, substances minérales oxydables en général...) ou par défaut (MnO_2); mais surtout dans le cas des déchets, l'hypothèse selon laquelle le carbone est à l'état d'oxydation 0 n'est pas vérifiée. Il s'avère en outre que certaines substances organiques carbonées sont réfractaires à l'oxydation rapide par le bichromate.

b). Le carbone inorganique total (CIT)

Essentiellement constitué de carbonates et bicarbonates, il est facilement transformé par attaque acide en CO_2 qui est dosé selon les méthodes déjà évoquées ci-dessus. La présence de sulfures peut conduire à une interférence par H_2S. Cette interférence peut être éliminée par purification du gaz ou par ajout de $HgCl_2$ dans le milieu réactionnel

c) Le carbone organique total (COT)

Le COT peut être déterminé :

- Par différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique total (CIT). On cumule dans ce cas les incertitudes sur chacune des déterminations,
- Par dosage du carbone total (CT) sur un échantillon débarrassé au préalable de son CIT par prétraitement. La méthode ISO DIS 10694 prévoit par exemple un traitement à l'acide (HCl), un balayage pour chasser le CO_2 formé, puis une oxydation par voie sèche et dosage du CO_2.

Compte-tenu des limites liées aux méthodes par voie humide pour la détermination du CT dans les déchets et à leur manque de fiabilité, c'est la méthode par voie sèche qui est la mieux adaptée pour le dosage direct ou indirect du C.O.T (Pépin et *al.*, 1996). Cette méthode fait l'objet du projet de norme européenne intitulé « Caractérisation des déchets -Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments » décrit ci-après et dont la publication est prévue au second trimestre 2001.

4.3. La norme européenne « Caractérisation des déchets -Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments »

a) Principe

La norme décrit deux méthodes de détermination de la teneur en carbone organique total (COT) dans les échantillons de déchets non séchés contenant plus d'un gramme de carbone par kilogramme de matière sèche (0,1 %). Deux modes opératoires sont proposés, l'un utilisant un dosage indirect (dosage du CT puis du COT), l'autre utilisant le dosage direct après élimination des carbonates par traitement à l'acide. Les deux méthodes ont la même applicabilité mais la méthode B est à proscrire lorsque l'échantillon est susceptible de contenir des matières volatiles qui se dégagent au cours de l'acidification ou lorsque des réactions secondaires ont lieu entre l'échantillon et l'acide (i.e. décarboxylation).

b) Limite au domaine d'application

Lorsqu'ils sont présents, le carbone élémentaire, les carbures, cyanures, cyanates, isocyanates, isothiocyanates et thiocyanates sont dosés en tant que carbone organique. Ceci pose donc problème lorsque les déchets contiennent des concentrations significatives de ces constituants (i.e déchets de l'industrie du graphite, charbons actifs...).

c) Préparation de l'echantillon

La norme requiert un échantillon homogène et non séché, tout en conseillant une réduction des échantillons solides à une granularité inférieure à 200 µm. Ces deux obligations pouvant être problématiques dans le cas des produits humides comme les MIOM, le séchage de l'échantillon est toléré à condition de le mentionner sur le rapport d'essai.

d) Performances

Les données sur les performances des méthodes A et B ont été établies lors d'une étude européenne inter-laboratoire de validation réalisée en 1999. Les résultats obtenus sur un mâchefer d'incinération (S3) et sur un mélange synthétique (S1, valeur théorique : 9,1 %) sont présentés dans le tableau 1.

Echantillon	P	N	O (% nb val)	m (% m.s)	s_r (% m.s)	S_r (%)	s_R (% m.s)	S_R (%)
Méthode A								
S1	20	76	0	8,662	0,185	2,14	0,761	8,79
S3	19	73	5	3.631	0,120	3,32	0,555	15,28
Méthode B								
S1	10	40	20	8,332	0,232	2,78	0,487	5,85
S3	11	42	16	3,779	0,163	4,31	0,990	26,21

Légende :
P : Nombre de laboratoires participants
N : Nombre de valeurs observées
O : Pourcentage de valeurs aberrantes
m : Moyenne générale
m.s : masse sèche
s_r : écart type estimé de répétabilité
S_r : écart type relatif de répétabilité
s_R : écart type estimé de reproductibilité
S_R : écart type estimé de reproductibilité

Tabl. 1 - Données relatives aux performances (méthodes A et B).

5. CONCLUSION

La maîtrise de la quantification et la connaissance de la nature de la matière organique résiduelle dans les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères s'avèrent être des enjeux importants pour une optimisation de la gestion des résidus urbains. Elle est constituée essentiellement de cellulose, de lignine et de divers composés organiques présents à l'état de trace. La maturation des MIOM permet une réduction significative de la matière organique sous l'action de bactéries et la poursuite de réactions d'oxydations lentes. Bien que sa teneur soit couramment évaluée par la mesure de la perte au feu, la détermination de la teneur en C.O.T s'avère être la méthode la plus fiable et la plus pertinente pour quantifier la matière organique. La norme européenne Caractérisation des déchets - Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments" doit conduire à l'harmonisation des pratiques analytiques au sein des différents laboratoires, permettre une gestion plus rigoureuse et équitable du devenir de ces produits et à terme, une meilleure comparaison des performances réelles des incinérateurs.

Références citées

Afnor (1998) NF X31-109 - Qualité des sols, Méthodes chimiques, « Détermination du carbone organique par oxydation sulfochromique ».

Afnor (1998) X31-210 - Déchets : « essai de lixiviation », 13 p.

Amokrane A., Blanchard J.M. (1998) - Le devenir des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères - Déchets - Sciences et techniques - N° 10 - 2e trimestre 1998 - p. 15 -27.

CEN (février 2001) - prEN 13137 - « Caractérisation des déchets -Dosage du carbone organique total (COT) dans les déchets, boues et sédiments ».

Dugenest S., Casabianca H., Grenier-Loustalot (1999) - Municipal solid waste incineration bottom ash : Physicochemical characterization of organic matter - Analusis - 27- p. 75-81.

Dugenest S., Casabianca H., Combrisson J., Grenier-Loustalot (1999) - Municipal solid waste incineration bottom ash : Characterization of kinetic studies of organic matter. *Environ.Sci.Technol.*1999, 33, p. 1110-1115.

ISO/DIS 10694 (1994) - Norme internationale, Qualité du sol, dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche.

Ministère de l'environnement (1994) - Circulaire Elimination des mâchefers du 9 mai 1994, 14 p.

Nelson D.W. et Sommers L.E. (1982) - Total carbon, organic carbon and organic matter. In methods of soil analysis Part 2, Soil Sci.Soc.Amer.; Madison Wisconsin USA, p 574-577.

Pascual C., TROESCH O. (1996) - Préparation et traitement des mâchefers d'incinération en vue d'une valorisation en technique routière. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 180 p. 34-37.

Pavasars I. (2000) - Composition of organic matter in bottom ash from MSWI - Waste materials in Construction, vol. 1, p. 241-246.

Pépin G., Bartet B. et Nominé M. - Détermination des formes du carbone organique dans les déchets, application aux mâchefers d'ordures ménagères, Déchets - *Sciences et techniques* - N° 4 - 4e trimestre 1996 - p. 7-10.