

VALORISATION DE MÂCHEFERS D'INCINÉRATION D'ORDURES MÉNAGÈRES PARTIE 1 : CARACTÉRISATION DES MÂCHEFERS

Véronique Bruder-Hubscher*, Florence Lagarde*, Maurice Leroy*, Magali Midy**, François Enguehard**

* Laboratoire de chimie analytique et minérale, Strasbourg - ** Centre de recherche pour l'environnement, l'énergie et le déchet, Limay

En France, environ 40 % des ordures ménagères sont incinérées produisant 2,7 millions de tonnes de mâchefers par an. Il est possible d'utiliser ce déchet en technique routière s'il répond à des critères bien spécifiques (circulaire ministérielle du 9 mai 1994). Il est donc important de connaître les caractéristiques des mâchefers avant de rendre effective leur valorisation. L'objet de ce travail est d'abord de caractériser un mâchefer d'incinération d'ordures ménagères destiné à être valorisé. Les caractéristiques géotechniques et la faible fraction lixiviable déterminées sur ce mâchefer permettent, selon la réglementation, son utilisation en technique routière. Par ailleurs, la détermination de sa composition élémentaire a montré la présence d'éléments majeurs (Si, Ca, Al, S), mineurs (Cr, Mn, Cu, Pb, Ni, Zn) et traces (As, Cd, Hg, Se) dont les différents teneurs ont été quantifiées.

France incinerates about 40 % of its municipal solid waste (MSW), producing 2.7 million tons of bottom ash annually. Utilization of bottom ash is encouraged in France but strictly regulated. Only bottom ash meeting specific criteria and produced in accordance with a quality assurance plan can be used in road works. It is then important to study their characteristics before its utilization in real conditions.

Geotechnic characteristics and low leachable fraction obtained on a studied bottom ash are in accordance with the regulation to be used in road construction. The study of its composition has shown the presence of major elements (Si, Ca, Al, S), minor elements (Cr, Mn, Cu, Pb, Ni, Zn) and trace elements (As, Cd, Hg, Se) which have been quantified.

INTRODUCTION

La France produit chaque année environ 20,5 millions de tonnes de déchets ménagers dont 37 % sont éliminés par incinération. Le mâchefer est le principal résidu (en poids) de l'incinération des ordures ménagères. Sa production s'élève à 2,7 millions de tonnes par an.

Le mâchefer d'incinération d'ordures ménagères constitue une matrice complexe dont la composition dépend de plusieurs paramètres (la nature des déchets entrant dans l'incinérateur, les conditions d'incinération, les paramètres de combustion, les traitements post-combustion...).

Depuis le 9 mai 1994, une circulaire ministérielle^[1] définit les critères et les conditions de valorisation en technique routière de ce matériau pour respecter au mieux l'environnement. Les mâchefers sont classés dans trois catégories (« V » : valorisable, « M » : maturation, « S » : stockage) selon les résultats obtenus par le test de lixiviation normalisé NF X 31-210^[2]. Seuls les mâchefers « V » peuvent être valorisés.

Ainsi, avant d'utiliser les mâchefers, il est intéressant et important de connaître leurs principales caractéristiques :

- les propriétés géotechniques afin de prévoir leur comportement durant les travaux de terrassement et lorsque la chaussée est en service,

- certaines caractéristiques physico-chimiques : leur teneur en éléments (Si, Ca, Al, S, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) afin de mieux connaître leur composition et leur comportement à la lixiviation en appliquant le test normalisé pour déterminer leur catégorie d'appartenance,

- la toxicité éventuelle des lixiviats de mâchefers.

PRÉSENTATION DES MÂCHEFERS

Les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères étudiés proviennent de la plate-forme expérimentale de traitement de Brest sur laquelle ils ont subi une maturation d'une période de 12 mois. Il s'agit d'un mélange de mâchefers originaires de trois usines.

CARACTÉRISATION GÉOTECHNIQUE DES MÂCHEFERS

Pour que l'utilisation des mâchefers soit possible en technique routière, il est nécessaire qu'ils possèdent des caractéristiques géotechniques bien définies.

Description des tests

Les tests préconisés pour l'utilisation de matériaux en technique routière ont été appliqués aux mâchefers :

- la granulométrie permettant de déterminer la dimension des grains d'un matériau, la proportion des particules de différentes grosseurs ainsi que trois paramètres importants : le diamètre maximal Dmax, la valeur du tamisat à 80 µm et à 2 mm (normes P 94-056 et P 94-057),
- la valeur au bleu d'un sol (VBS) permettant d'étudier l'argilosité d'un matériau (norme P 94-068),
- le paramètre équivalent de sable (ES) permettant la distinction entre les matériaux peu ou très peu argileux (norme P 18-597),
- l'essai Micro-Deval en présence d'eau (MDE) permettant d'étudier la résistance à l'usure d'un granulat (norme P 18-572),
- l'essai Los Angeles (LA) permettant de déterminer la résistance aux chocs d'un granulat (norme P 18-573),
- l'essai Proctor permettant d'étudier les caractéristiques de compactage (norme P 94-093),
- l'indice portant immédiat (IPI) permettant de déterminer la portance d'un matériau (norme P 94-078).

Résultats

Lors de l'étude granulométrique (figure 1), aucune particule du mâchefer n'est retenue pour un tamis de mailles d'ouverture supérieure à 20 mm, ce qui correspond à un matériau 0/20 (granulométrie comprise entre 0 et 20 mm).

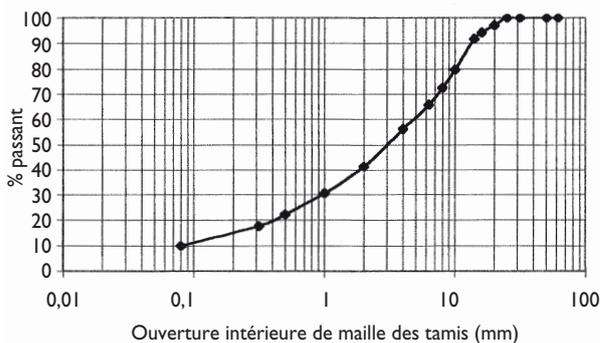


Figure 1 : Courbe granulométrique des mâchefers

De plus, on peut déduire de la courbe granulométrique le Dmax qui est de 20 mm. D'après ce résultat, les mâchefers n'entrent pas dans la catégorie des matériaux grossiers. D'autre part, cette courbe permet de connaître les valeurs du tamisat à 80 µm et à 2 mm. On observe que 10 % des grains du mâchefer ont une dimension inférieure ou égale à 80 µm et 41 % sont plus petites que 2 mm. Ces deux valeurs

permettent de considérer le mâchefer comme un matériau sableux contenant des fines.

Le tableau 1 résume l'ensemble des résultats obtenus après application des tests géotechniques.

	Mâchefers	Cahier des charges
Granulométrie	0/20	
Dmax (mm)	20	< 50
Tamisat 80 µm (%)	10	< 12
Tamisat 2 mm (%)	41	< 70
VBS ¹ (g)	0,1	< 0,1
ES ² (%)	30	> 20
MDE ³ (%)	33	< 45
LA ⁴ (%)	43	< 45
W ⁵ (%)	25,0	
WOPM ⁶ (%)	16,1	W = WOPM
WOPN ⁷ (%)	26,6	
IPI ⁸ (%)	20	> 20

1. Valeur au bleu d'un sol
2. Équivalent de sable
3. Micro-Deval en présence d'eau
4. Los Angeles
5. Teneur en eau naturelle
6. Teneur en eau à l'optimum Proctor Modifié
7. Teneur en eau à l'optimum Proctor Normal
8. Indice Portant Immédiat

La valeur au bleu d'un sol (VBS) obtenue sur le mâchefer est de 0,1 gramme, ce qui permet de classer les mâchefers dans la catégorie des sols insensibles à l'eau (classe D2) et dans celle des sols sableux et graveleux avec fines (classe B3). D'une manière générale, il répond au cahier des charges exception faite de sa teneur en eau importante. En effet, pour utiliser un matériau en technique routière, il faut que sa teneur en eau naturelle (W) se rapproche au mieux de celle obtenue à l'optimum Proctor Modifié (WOPM). La teneur en eau naturelle des mâchefers pourra néanmoins être abaissée facilement.

CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MÂCHEFERS

Teneurs élémentaires dans le mâchefer

Description de la méthode

Une tonne de mâchefers a été échantillonnée afin d'obtenir un échantillon représentatif de la masse totale du matériau. Cet échantillon a ensuite été séché à l'étuve (105 °C) puis broyé dans un broyeur à galets permettant l'obtention d'une poudre homogène.

Les teneurs en soufre, en silicium, en calcium et en aluminium ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence (ICP-AES) précédée d'une minéralisation dans le cas du soufre et d'une fusion alcaline pour le silicium, le calcium et l'aluminium. Pour doser les teneurs en éléments connus pour leur toxicité (chrome, manganèse, nickel, cuivre, plomb et zinc) nous

avons choisi d'utiliser la spectrométrie de fluorescence X car, appliquée à différents types d'échantillons, qu'ils soient liquides ou solides, elle ne nécessite qu'une simple étape de prétraitement, limitant ainsi les possibilités de pertes ou de contaminations éventuelles. La caractérisation élémentaire du mâchefer par spectrométrie de fluorescence X a nécessité la mise en place d'une procédure rigoureuse du fait de l'hétérogénéité importante de ce matériau. La méthode la mieux adaptée pour ce type de matériau est la méthode des ajouts dosés car elle permet de s'affranchir de l'effet de matrice. La mise au point de cette méthode appliquée aux mâchefers a été réalisée au Laboratoire de chimie analytique et Minérale de Strasbourg.

Résultats

Les teneurs en différents éléments dans la poudre de mâchefer sont présentées dans le tableau 2. Ces teneurs sont exprimées en milligrammes par kilogramme de matière sèche (mg/kg de MS).

Tableau 2 : Teneurs totales en éléments dans la poudre de mâchefer (mg/kg de MS)

Si	Ca	Al	S	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Zn
200935	119800	53970	164200	< 0,5	< 3	386	1450	< 1	760	53	1900	< 0,5	2825
						± 37	± 160		± 81	± 17	± 174		± 182

Les valeurs indiquées pour l'arsenic, le cadmium, le mercure et le sélénium correspondent aux limites de détection. Les teneurs obtenues pour les autres éléments sont en accord avec les quantités trouvées dans la littérature [3, 4, 5, 6, 7] excepté pour le soufre dont la teneur est plus élevée pour les mâchefers étudiés.

Comportement à la lixiviation des matériaux

Méthode

Les lixiviations des différents matériaux ont été effectuées selon le test normalisé NF X 31-210 [2].

Le test de lixiviation (3x16 heures) a été appliqué sur plusieurs échantillons d'un même mâchefer afin de déterminer d'une part la catégorie d'appartenance de ce matériau selon la circulaire ministérielle et d'autre part l'évolution du potentiel polluant en fonction du temps.

Onze prélèvements ont tout d'abord été effectués sur des mâchefers de 12 mois d'âge (fin de maturation) avant leur valorisation en technique routière (t = 0). Les différents échantillons ont été lixiviés et analysés. Les paramètres étudiés sur ces lixivats sont ceux cités dans la circulaire ministérielle servant à classer les mâchefers dans la catégorie « V », « M » ou « S » ainsi que les chlorures et le pH [9]. Une moyenne des concentrations mesurées dans les lixivats a été calculée et transformée en quantités extraites par kg de matière sèche (mg/kg de MS) grâce à la relation (1).

$$Q = C \cdot V / m_{MS} \tag{1}$$

Où :

C est la concentration mesurée dans les percolats (mg/L)

V est le volume de lixiviat (L)

m_{MS} est la masse sèche de l'échantillon (kg)

À t = 33 mois, correspondant au temps pendant lequel les mâchefers non valorisés ont été stockés au laboratoire, une lixiviation a été effectuée suivie d'une analyse. Seize éléments supplémentaires ont été dosés en plus des paramètres étudiés à t = 0.

Résultats

Les résultats obtenus après analyses des lixivats sont reportés dans les tableaux 3 et 4.

Tout d'abord, les quantités mesurées pour tous les paramètres cités dans la circulaire ministérielle permettent de classer les mâchefers dans la catégorie « valorisable ». Ceci est encore vrai après 33 mois de stockage. Ces observations étaient prévisibles dans la mesure où les mâchefers étudiés ont subi une maturation durant 12 mois. Pendant cette période, le matériau s'est stabilisé d'un point de vue chimique, ce qui explique les faibles quantités mesurées et leur diminution au cours du temps.

Tableau 3 : Résultats obtenus pour les lixivats des mâchefers à t = 0 et t = 33 mois - Comparaison avec les seuils permettant de classer les mâchefers dans la catégorie « V »

	t = 0 I I lix.	t = 33 mois I lix	Seuil catégorie V
Fraction soluble (%)	0,94 ± 0,43		< 5
Hg (mg/kg MS)	< 2x10 ⁻²	< 5x10 ⁻²	< 0,2
Pb (mg/kg MS)	< 0,2	< 0,1	< 10
Cd (mg/kg MS)	< 4x10 ⁻²	< 2x10 ⁻²	< 1
As (mg/kg MS)	< 0,2	< 0,2	< 2
CrVI (mg/kg MS)	0,53 ± 0,19	< 0,5	< 1,5
COT* (mg/kg MS)	605 ± 201	378	< 1500
pH (min - max)	10,4 - 10,85	10,7 - 10,9	
SO ₄ ²⁻ (mg/kg MS)	923 ± 395	1608	< 10000
Cl (mg/kg MS)	1689 ± 579	2400	

* Carbone Organique Total

Tableau 4. : Résultats obtenus pour les lixivats des mâchefers à t = 33 mois (dosage des éléments supplémentaires) (mg/kg MS)

F	CN	Sn	Se	Sb	Cu	Zn	Ni	Co	Fe	Cr total	Mg	Mn	Ca	Al	Na	K
< 6,0	< 0,75	6,0	2,2	1,95	5,0	0,5	0,6	< 4,2x10 ⁻²	1,1	1,05	0,6	< 9,0x10 ⁻³	9,4x10 ⁷	615	780	414

Les valeurs de pH basiques obtenues sont en accord avec ce qui a été décrit dans la littérature [7].

En ce qui concerne les autres paramètres étudiés, les teneurs sont inférieures aux limites de détection pour les fluorures, les cyanures, le cobalt et le manganèse. Les teneurs en calcium, aluminium, sodium et potassium sont par contre très importantes. Ces éléments pourraient être les contre-ions associés aux chlorures et sulfates.

Les figures 2, 3, 4, 5 et 6 représentent les variations observées pour les onze échantillons lixiviés à t = 0, respectivement pour la fraction soluble, le chrome VI, le carbone organique total (COT), les sulfates et les chlorures.

Les nombreuses analyses effectuées à t = 0 ont permis de faire un calcul statistique permettant d'étudier la reproductibilité de la réponse au test de lixiviation. D'une manière générale, les coefficients de variation obtenus sont compris entre 33 et 46 %, ce qui illustre une grande dispersion

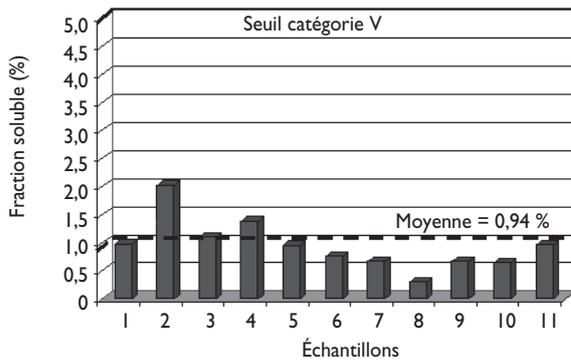


Figure 2 : Fraction soluble mesurée dans les différents lixiviats - Comparaison avec le seuil de la catégorie « V »

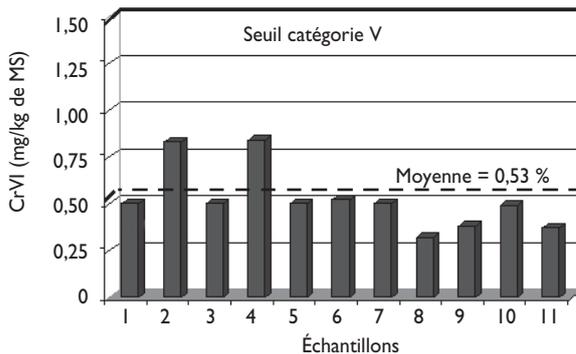


Figure 3 : Teneurs en chrome VI mesurées dans les différents lixiviats - Comparaison avec le seuil de la catégorie « V »

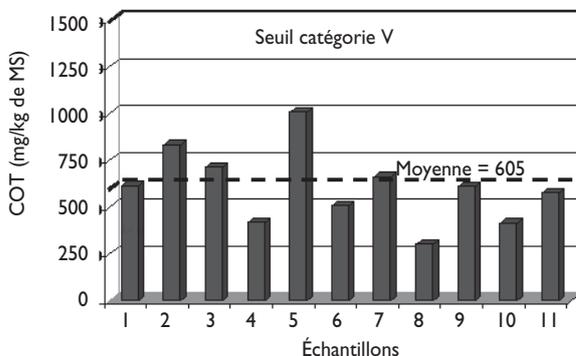


Figure 4 : Teneurs en carbone organique total mesurées dans les différents lixiviats - Comparaison avec le seuil de la catégorie « V »

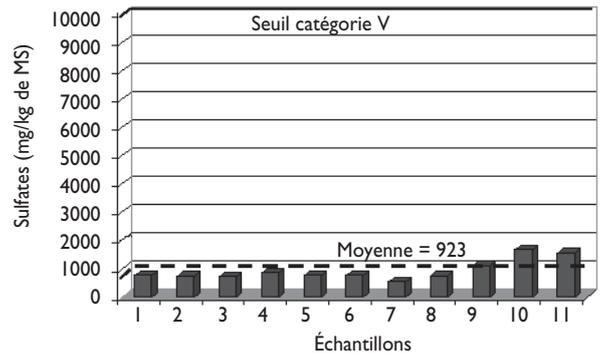


Figure 5 : Teneurs en sulfates mesurées dans les différents lixiviats - Comparaison avec le seuil de la catégorie « V »

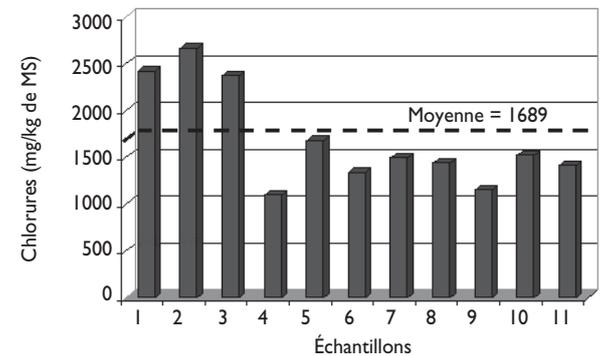


Figure 6 : Teneurs en chlorures mesurées dans les différents lixiviats - Comparaison avec le seuil de la catégorie « V »

térogénéité du matériau. Un résultat identique a été obtenu lors d'une étude de lixiviation réalisée sur une quarantaine d'échantillons de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères^[9].

Tests toxicologiques

Description des tests

Des tests toxicologiques ont été effectués par le Laboratoire de toxicologie (Centre des sciences de l'environnement de Metz) sur un lixiviat de mâchefers :

- Test Microtox (méthode normalisée Afnor T 90-301) : mesure de la diminution de luminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* qui se produit lors de l'ajout de toxique à la suspension bactérienne. La toxicité est exprimée par la valeur de la CI50 (% volumique) qui correspond à la concentration de l'échantillon qui diminue de 50 % la luminescence des bactéries.

- Test daphnies à court terme (norme ISO-6341 sur *Daphnia magna*) : inhibition de la mobilité des daphnies après 48 heures d'exposition. Les résultats sont exprimés par la valeur de la CI15, CI50 et CI100 qui correspondent aux concentrations de l'échantillon (% volumique) dans le milieu d'essai qui inhibe la mobilité de 15, 50 et 100 % des daphnies.

- Test Brachionus : toxicité chronique en milieu aqueux par mesure de l'inhibition de la reproduction des rotifères

Brachionus calyciflorus. CI50 correspond à la concentration de l'échantillon (% volumique) qui inhibe la reproduction des rotifères de 50 %.

– Test algues (norme Iso 8692 (1989) sur *Pseudokirchneriella subcapitata*) : comparaison entre la croissance des algues cultivées dans différentes dilutions de l'échantillon à analyser et celle de cultures témoins effectuées simultanément et dans les mêmes conditions. Les résultats sont exprimés par les concentrations de l'échantillon (CI15, CI50 et CI90) qui inhibe de 15, 50 et 90 % la croissance des microalgues.

Résultats

Les résultats sont présentés dans le tableau 5. L'échantillon a été testé sans modification de pH sur daphnies et algues uniquement, car un pH basique n'est pas compatible avec la viabilité des bactéries.

À pH = 11,2, la CI50 sur daphnies est de l'ordre de 1,7 %. La concentration la plus faible testée (1,3 %) entraîne un effet toxique significatif soit 15 % de la mortalité. La concentra-

Tableau 5 : Résultats des tests toxicologiques obtenus sur un lixiviat de mâchefers

pH	Microtox 30 min		Daphnies 48 h			Brachionus 48 h		Algues 72 h	
	CI50		CI15	CI50	CI100	CI50	CI15	CI50	CI90
11,2	/		1,3	1,7	3,5	/	0,6	1,4	11
8,0	> 90%		52	60	64	45	5	7	25

tion provoquant 100 % de mortalité est de 3,5 %. Il apparaît que les écarts entre les concentrations peu et très toxiques sont très réduits.

Sur les algues, les résultats de toxicité sont du même ordre de grandeur que sur les daphnies, bien que la toxicité soit plus élevée encore (la CI50 est de 1,4 % et les valeurs de CI15 et de CI90 sont de 0,6 et 11 % respectivement).

L'échantillon testé ajusté à pH = 8 est peu toxique sur les bactéries luminescentes : aucune valeur de CI50 n'a pu être calculée, l'inhibition enregistrée à la concentration de 90 % n'atteint pas 50 %. Cet échantillon présente une toxicité nettement moins élevée sur daphnies : la CI50 est de 60 %, les valeurs de CI15 et de CI100 se situent à des valeurs extrêmement proches, soit 52 % et 64 % respectivement. La toxicité se manifeste aussi sur la reproduction des rotifères avec une valeur de CI50 de 45 %. Sur algues, la toxicité de l'échantillon à pH 8 est plus faible qu'à pH 11,2 mais reste encore importante : la CI15 et la CI50 sont respectivement de 5 % et de 7 % après 3 jours d'exposition.

Le lixiviat étudié présente initialement un pH alcalin (voisin de 11,2) pouvant expliquer en partie sa toxicité sur les algues et la viabilité des daphnies. On observe une diminution de cette toxicité lorsque le pH de l'échantillon initial est ramené à une valeur proche de la neutralité. La valeur du pH est donc un paramètre à prendre en considération lors de l'utilisation des tests toxicologiques. Cependant, on ne peut pas savoir si la toxicité observée est significative car il est difficile, à l'heure actuelle, de transposer ces tests au milieu naturel et d'évaluer réellement un impact toxicologique.

Cette difficulté apparaît d'ailleurs au niveau réglementaire puisqu'il n'a pas été jusqu'à présent possible de définir des seuils.

CONCLUSIONS

La détermination des caractéristiques géotechniques des mâchefers a permis de constater qu'ils répondent au cahier des charges pour une utilisation en technique routière. Par ailleurs, l'étude de leur composition élémentaire a mis en évidence la présence d'éléments majeurs (Si, Ca, Al, S), mineurs (Cr, Mn, Cu, Pb, Ni, Zn) et traces (As, Cd, Hg, Se) dont les teneurs ont été déterminées.

Connaissant les teneurs élémentaires, il a été intéressant de déterminer la fraction solubilisable du mâchefer lorsque celui-ci est mis en agitation avec de l'eau. La faible fraction lixiviable déterminée après l'application du test normalisé NFX 31-210 a permis de classer le mâchefer dans la catégorie « valorisable » de la circulaire ministérielle du 9 mai 1994.

Des tests toxicologiques ont montré une certaine toxicité du lixiviat de mâchefer en grande partie liée à un pH élevé. Cependant, cette toxicité est difficilement transposable au milieu naturel.

* **Véronique Bruder-Hubscher, Florence Lagarde, Maurice Leroy,**

Laboratoire de chimie analytique et minérale (LCAM) - 25, rue Becquerel - 67087 Strasbourg

** **Magali Midy, François Enguehard,**

Centre de recherche pour l'environnement, l'énergie et le déchet (Creed) - 291, avenue Dreyfous Ducas - 78520 Limay

Remerciements :

Nous adressons nos remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à cette étude.

Bibliographie

1. Ministère de l'Environnement : Circulaire sur l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains, DPPR/SEI/BPSIED/FC/FC n° 94-IV-I du 9 mai 1994 – Paris : ministère de l'Environnement, 1994.
2. Norme NF X31-210 Déchets : Essai de lixiviation, Association française de normalisation (Afnor), Paris, 1992.
3. Alba N., Gassos S., Lacorte T., Baldasano J.M., *Characterization of municipal solid waste incineration residues from facilities with different air pollution control systems*, J. Air and Waste Manage. Assoc., 47, 1170-1179, 1997.
4. Le Goux J.-Y., Le Douce C. (Eds), *L'incinération des déchets ménagers*, Paris : Jouve, 1995, 220 p.
5. Wiles C. C., *Municipal solid waste combustion ash – State of knowledge*, Abstracts of the Papers of the American Chemical Society, 208, 266- ENVR, 1994.
6. Hjelmar O., *Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues*, J. Hazard. Mater., 47, 345-368, 1996.
7. Belevi H., Stampfli D.M., Baccini P., *Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash in monofills*, Waste Manage. Res., 10, 153-167, 1992.
8. Wicker K., *Compte rendu d'avancement du programme de recherche sur les mâchefers n° 9* (document Creed), 1995.
9. Pascual C., Boos B., *Étude de la répétabilité de la réponse à un test de lixiviation sur du mâchefer d'UIOM*, Déchets, Sciences & Techniques n° 6, 26-30, 1997.