

SVDU

**SYNDICAT NATIONAL DU TRAITEMENT ET DE LA VALORISATION
DES DECHETS URBAINS ET ASSIMILES**

-:~::~:~::~:-

**PROTOCOLE TECHNIQUE
POUR LA DETERMINATION
DU POTENTIEL POLLUANT DES MACHEFERS
D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES**

Le SVDU remercie chaleureusement les laboratoires et les sociétés qui ont participé à l'élaboration de ce protocole :

- APAVE*
- Brgm*
- Calydra*
- Creed-CGEA*
- Elyo-Cylergie/Novergie*
- Ineris*
- IRH*
- Laboratoire municipal de la ville de Rouen*
- Lamnord*
- Smc²*
- Socor*
- Tiru SA*
- Wolff Environnement*

INTRODUCTION

L'expérience montre que les résultats des essais de lixiviation dépendent beaucoup :

- de la préparation de l'échantillon,
- de la lixiviation elle-même,
- de la réalisation des analyses,
- et des calculs des résultats.

L'objectif de ce travail est de limiter ces sources de variabilité tout en assurant la cohérence entre la circulaire Mâchefers du 09/05/94 et la norme XP X 31-210 de mai 1998. Nous vous rappelons que ce guide s'applique uniquement aux mâchefers d'incinération d'ordures ménagères.

L'harmonisation des pratiques de laboratoire facilitera l'exploitation des résultats.

POUR UNE BONNE APPLICATION DE CE PROTOCOLE, L'ORDRE DES ETAPES DOIT STRICTEMENT SUIVRE LA NUMEROTATION CI-APRES.

PRELIMINAIRES

1. L'échantillon reçu par le laboratoire a été prélevé conformément aux « Guides méthodologiques pour l'échantillonnage des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères sur flux et sur tas », diffusés par le SVDU.

En conséquence :

Il ne doit pas comporter d'éléments de taille supérieure à 10 cm.

Il est préférable que la quantité totale d'échantillon reçue soit comprise entre 2 et 8 kg.

2. Délai maximal entre la réception au laboratoire et le début du séchage : 24 heures.

Si ce délai ne peut être respecté ou si l'échantillon ne peut être traité dans la demi-journée qui suit sa réception, les échantillons doivent être conservés :

- à l'abri de l'air (dans un récipient de taille adaptée et fermé),
- à l'abri de la lumière,
- et à une température comprise entre 0 et 10°C.

SECHAGE

3. La température de séchage doit être de $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ (norme XP X 31-210) sous atmosphère normale.

4. Durée du séchage : 24 heures ou jusqu'à poids constant.

Le poids constant est défini par une variation de masse inférieure ou égale à 1% entre 2 pesées successives à 2 heures d'intervalle, avec reprise du séchage entre les deux pesées.

5. Quantité de mâchefer pour mesure de l'humidité : 2 kg minimum, avec possibilité de quartage si la masse de l'échantillon reçu au laboratoire est jugée trop importante.

Cet échantillon d'au moins 2 kg représentera, après préparation, l'échantillon pour essai.

6. Calcul de l'humidité :

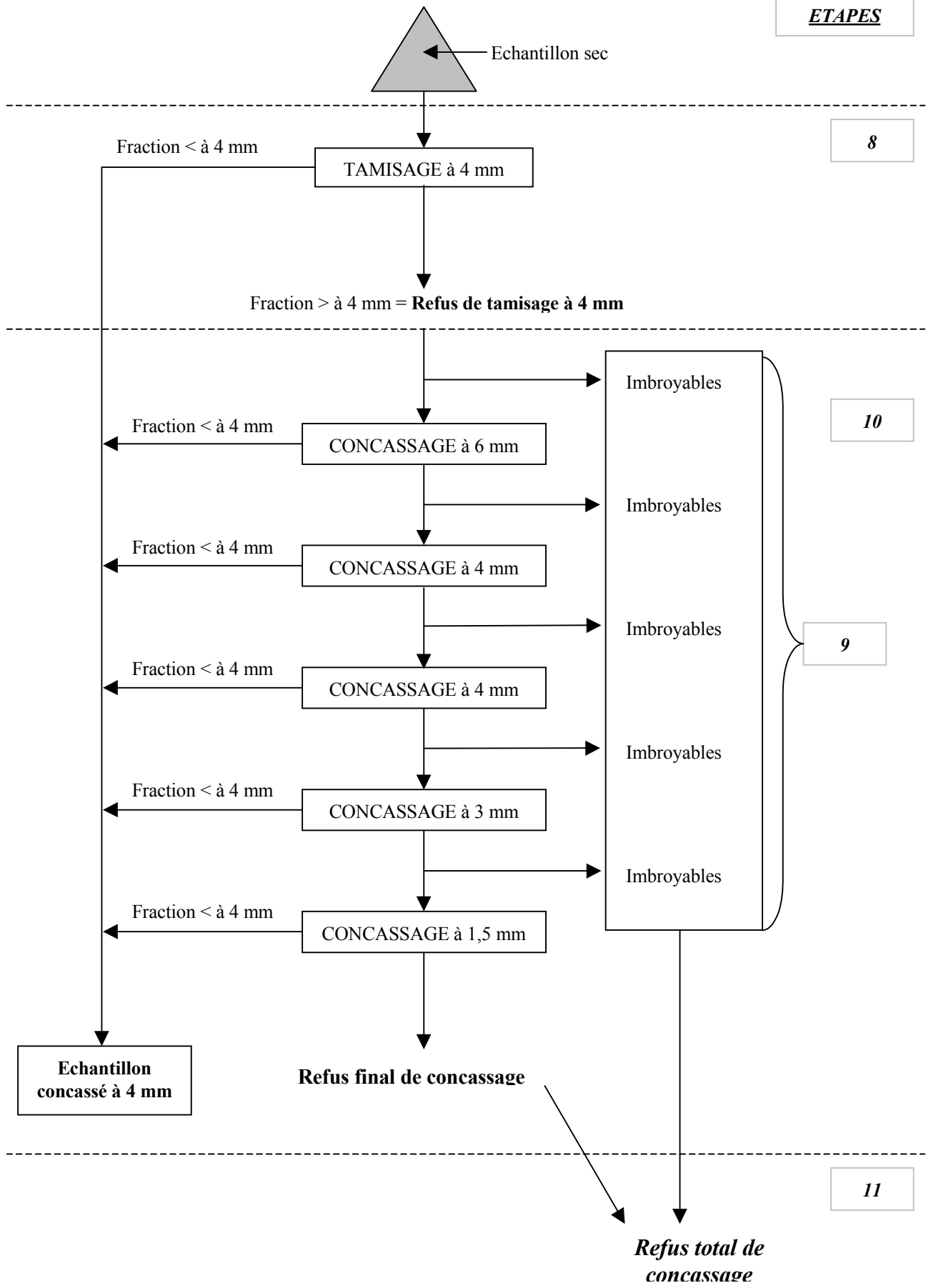
Le taux d'humidité est calculé par rapport à la masse initiale :

$$\% \text{ humidité} = \frac{M_{\text{initiale}} - M_{\text{finale}}}{M_{\text{initiale}}} \times 100$$

Nature du récipient : il doit être jetable de préférence, et non susceptible de contaminer le mâchefer, notamment vis-à-vis des métaux dosés. L'aluminium doit être exclu du fait de sa grande réactivité à pH basique, même s'il ne fait pas partie des métaux dosés. Le protocole de nettoyage des récipients à usages multiples, doit garantir la non-contamination du mâchefer.

SCHEMA DE PREPARATION DE L'ECHANTILLON POUR ESSAI

ETAPES



PREPARATION

7. Quantité préparée par rapport à l'échantillon séché :

La totalité de l'échantillon séché doit être préparée.

8. Tamisage à 4 mm sur mailles carrées avant concassage du refus (dit refus de tamisage à 4 mm) :

Le pourcentage de refus de tamisage à 4 mm est un bon indicateur, pour un site donné, de la reproductibilité de l'échantillonnage des mâchefers.

Ce pourcentage est exprimé par rapport à la masse sèche.

Il est conseillé de le noter et de le faire figurer dans le procès verbal d'essai.

9. Afin de préserver l'outil de concassage, il est recommandé de retirer manuellement et/ou par voie magnétique sur le refus de tamisage à 4 mm, avant le premier concassage et au cours des concassages successifs, les objets métalliques imbroyables.

En fin de concassage, les quantités ainsi écartées seront ajoutées au refus final de concassage, pour donner le **refus total de concassage**.

10. Principe de concassage :

L'objectif du concassage est d'obtenir un mâchefer de granulométrie **immédiatement inférieure à 4 mm** ; il convient donc d'éviter tout concassage excessif.

Les étapes successives de concassage et de tamisage doivent être réalisées jusqu'au concassage à 4 mm de la totalité de l'échantillon.

Il faudra donc réaliser **5 passages successifs avec les écartements suivants :**

- 1 passage à 6 mm ;
- 2 passages à 4 mm ;
- 1 passage à 3 mm ;
- 1 passage à 1,5 mm.



avec un tamisage à 4 mm après chaque passage

Une fois broyé, l'échantillon pour essai est reconstitué et rehomogénéisé : fraction initialement inférieure à 4 mm + fractions concassées.

Dans tous les cas, il convient de s'assurer que le matériel n'entraîne pas de contamination du mâchefer.

Les systèmes de concassage par impact sont exclus (à anneaux, billes, boules...).

Il est conseillé d'utiliser un **concasseur à mâchoires**.

L'opérateur doit vérifier le zéro d'écartement avant chaque nouveau mâchefer et en cours de concassage s'il rencontre des éléments non cassants susceptibles de dérégler les mâchoires.

En fin de concassage, le refus éventuellement obtenu est dénommé refus final de concassage.

Si ce refus final est composé d'éléments cassants, vérifier l'écartement des mâchoires et faire subir au refus final un dernier passage à 1,5 mm.

Les concasseurs à rouleaux et assimilés sont tolérés à condition qu'ils autorisent un écartement des rouleaux inférieurs à 4 mm.

Dans ce cas, l'échantillon subira les 5 passages mentionnés ci-dessus, ainsi que la vérification du zéro d'écartement.

11. Le refus total de concassage :

Il est constitué :

- par les éléments imbroyables retirés de l'échantillon (cf. pt 9),
- et, s'il existe, par le refus final de concassage (cf. pt 10).

Il doit être quantifié par rapport à la masse initiale séchée avant concassage (cf. pt. 7), et qualifié visuellement par la nature des éléments qui le composent.

Ces informations qualitatives et quantitatives doivent figurer dans le rapport d'essai. Tout refus anormalement élevé (> à 10% de la masse sèche initiale) doit faire l'objet d'une remarque spécifique.

12. Echantillonnage des prises d'essai pour lixiviation et pour mesure de la perte au feu :

- Cet échantillonnage doit, dans la mesure du possible, être réalisé à l'aide d'un répartiteur rotatif d'échantillons.
- Dans le cas où cet échantillonnage est réalisé par un diviseur à lames, il est nécessaire de vérifier à chaque étape, que les 2 fractions ainsi obtenues ont des masses m_1 et m_2 proches l'une de l'autre et telles que :

$$0,9 \leq \frac{m_1}{m_2} \leq 1,1$$

- Pour cette taille d'échantillon, le pelletage alterné est déconseillé, car il conduit à des écarts importants. Néanmoins, si cet échantillonnage est réalisé manuellement, il est nécessaire de qualifier l'opérateur au gré du responsable du laboratoire. La répétabilité de la méthode pour un opérateur donné devra être démontrée : les pesées de 16 fractions d'environ 100 g devront montrer un écart-type inférieur à 10 %.
Si le pelletage alterné a été réalisé manuellement, cette information doit figurer dans le rapport d'essai.

LIXIVIATION

13. La lixiviation doit respecter la norme XP X 31-210 (annexe B de la version de mai 1998) en mettant en contact une quantité de mâchefer sec (tel qu'obtenu au point 10) avec une quantité d'eau déminéralisée de résistivité supérieure à 0,2 M Ω .cm, ou de conductivité inférieure à 5 μ S/cm.

Le ratio liquide / solide sec doit être égal à 10 (Ex : 100 g de mâchefer sec avec 1 l d'eau).

14. Type d'agitateur :

La lixiviation doit être réalisée à l'aide d'un agitateur à plateau permettant la mise en mouvement alternatif linéaire, d'amplitude 3 cm \pm 0,5 cm, du flacon placé horizontalement dans la direction de son grand axe, avec une fréquence d'agitation de 60 cycles/minute \pm 2 cycles/minute.

15. Type de flacon :

Le flacon peut être en verre. Ce flacon devra être dédié à l'activité mâchefer.
Si le flacon en verre est réutilisé, le lavage devra prévenir tout effet de mémoire.
C'est pourquoi il est recommandé d'utiliser des flacons jetables.

Si le mercure n'est pas dosé, il est possible d'utiliser des flacons à usage unique en PE.

16. La masse de mâchefer sec m_s , introduit dans le flacon est pesée à 0,1 g près.

17. La quantité d'eau pesée et ajoutée à chaque lixiviation doit correspondre à 10 fois la masse de solide sec à 0,5% près (Ex : pour 100 g de mâchefer sec, ajouter 1 000 g \pm 5 g d'eau).

18. Pour séparer l'éluat du solide, une filtration à 0,45 μm est demandée (norme XP X 31-210 version de mai 1998, paragraphe 5.4.2).

Afin de limiter le temps de contact entre l'éluat - l'air, le mâchefer - l'air, et pour réduire les interactions possibles entre l'éluat et le matériau du filtre, procéder comme suit :

- Une durée de mise en contact **sans agitation** dans le flacon fermé (décantation) de **1 heure maximum** est autorisée pour faciliter la filtration à 0,45 μm . Cette décantation sera **réalisée dans le temps imparti pour la réalisation de la lixiviation soit 16 heures \pm 1 heure** (norme XP X 31-210 version de mai 1998, paragraphe 5.4.1).
- **Ne pas pratiquer de filtration intermédiaire.** En cas de colmatage, une centrifugation intermédiaire est possible. Elle sera réalisée entre 3 000 g et 4 000 g pendant une durée maximale de 30 min (norme XP X 31-210 version de mai 1998, paragraphe 5.4.2). Il sera nécessaire de préciser l'accélération et la durée de centrifugation dans le rapport d'essai.
- Lors de la filtration à 0,45 μm , afin d'éviter un colmatage rapide de la membrane, il est recommandé de verser la totalité du surnageant, en évitant d'entraîner la phase solide. Si un gâteau de filtration se forme sur le filtre à 0,45 μm , celui-ci devra être réintroduit dans le flacon avec la phase solide.

Pour la première et deuxième lixiviation, le mâchefer ne doit pas subir de filtration.

Pour la troisième lixiviation, étant donné que la phase solide ne sera pas réutilisée, cette dernière peut être filtrée.

19. Méthode d'analyse :

LA METHODE D'ANALYSE UTILISEE PAR LE LABORATOIRE DOIT ETRE SPECIFIEE DANS LE RAPPORT D'ESSAI.

Remarque :il existe une norme intitulée "**Analyse des éluats**" (XP ENV 12506 de Mai 2000), préconisant des méthodes d'analyses pour quelques uns des paramètres ci-dessous.

- **Si la mesure du pH est requise**, elle doit être réalisée immédiatement après filtration.
L'étalonnage à pH basique est conseillé, ainsi qu'un électrode à haute alcalinité.
- **Pour la mesure du plomb et du cadmium**, la méthode de l'absorption atomique flamme (NFT 90-112) préconisée dans la circulaire Mâchefers du 09/05/94 n'est pas assez sensible quand les éluats contiennent peu de plomb ou de cadmium. De même, la méthode de l'absorption atomique four (NFT 90-119) est déconseillée, car elle présente beaucoup d'interférences.
La méthode d'analyse aujourd'hui la plus utilisée est l'ICP (norme NF EN ISO 11885). Elle est satisfaisante sous réserve de prendre en compte les interférences spectrales (notamment l'aluminium). Un projet de norme concernant le dosage par ICP-MS est en cours de validation (Pr EN 94124).
- **Pour la mesure de l'arsenic**, le dosage par la **technique des hydrures** (NF EN ISO 11969) est recommandé pour sa fiabilité et sa sensibilité. Cet élément est également concerné par le projet de norme sur l'ICP-MS.
- **Pour la mesure du mercure, le dosage par vapeur froide** (XPT 90-113-2) est préconisé.
- **Pour la mesure du chrome 6**, la norme préconisée est la NFT 90-043.
- **Pour la mesure du COT**, tout en étant conforme à la norme NF EN 1484 (NFT 90-102) préconisée par la circulaire Mâchefers du 09/05/94, et compte tenu de la matrice mâchefer, la **méthode d'analyse thermique catalysée** semble plus appropriée.
- **Pour la mesure des sulfates**, en plus des méthodes recommandées par la circulaire Mâchefers du 09/05/94 (chromatographie et gravimétrie), l'utilisation de l'ICP et de la néphélométrie est possible.
Toutefois, dans le cas de l'ICP, une attention particulière sera portée aux interférences.

20. Le calcul des concentrations en mg/kg de mâchefer sec se fait selon les préconisations de la norme XP X 31-210 version de mai 1998 (annexe B « Modes d'expression des résultats d'essai »).

Le laboratoire donnera, dans le rapport final, au moins les résultats suivants :

- m_s (g) : la masse de mâchefer sec mis en lixiviation ;
- C_1, C_2, C_3 (mg/l) : les concentrations en un élément, mesurées sur les éluats après chacune des trois lixiviations successives ;
- R (mg/kg) : le résultat de la fraction soluble globale, selon l'annexe B de la norme XP X 31-210 version de mai 1998.

Le laboratoire tiendra à disposition du client tous les éléments intermédiaires des calculs.

Nous attirons votre attention sur le fait que l'application des formules de l'annexe B de la norme XP X 31-210 version de mai 1998 n'est « *valide que si l'on peut admettre la linéarité des phénomènes de solubilisation (ce qui n'est pas le cas lorsqu'on est au voisinage de la limite de solubilité)* ».

DETERMINATION DU TAUX D'IMBRULÉS

- 21. Pour les mâchefers, le taux d'imbrûlés est déterminé par la mesure de la perte au feu** selon la circulaire du 09/05/94. «...*Le taux d'imbrûlés sera déterminé par la perte de masse, exprimée en pourcentage du poids sec de l'échantillon initial après 4 heures de calcination à 500°C*».
- 22. La perte au feu** est réalisée sur 2 échantillons aliquotes de mâchefer séché et broyé à 4 mm.
- 23. Les pesées** sont réalisées avec une balance d'une précision d'affichage de 0,01 g, **après séchage à l'étuve à 105° C pendant environ 2 heures (afin d'éviter toute reprise d'humidité de l'échantillon).**

24. Les deux prises d'essai sont comprises entre 50 et 100 g (cf. pt. 13).

L'épaisseur de l'échantillon dans le récipient doit être au maximum de 1,5 cm.

25. Les conditions de montée et de descente en température doivent être strictement les mêmes pour tous les échantillons.

Dans tous les cas, **la température de calcination, de 500°C, doit être stable à ± 5 %.**

26. Si l'échantillon subit une montée en température, cette dernière doit être inférieure à 1 heure.

L'échantillon doit séjourner 4 heures dans le four à 500°C (hors temps de montée et de descente en température).

Il sera **couvert d'une grille** permettant le passage de l'air et évitant les projections (**maille d'ouverture maximale de 2 mm**).

27. L'échantillon sera mis dans un dessiccateur sous vide au maximum 30 minutes après la sortie du four.

A défaut, l'échantillon sera mis dans un dessiccateur pourvu d'agents desséchants, afin d'éviter la reprise d'humidité.

28. Le taux d'imbrûlés calculé par rapport à la masse de mâchefer (Mo), séchée à 105°C puis mise au four, est exprimé comme suit avec deux décimales :

$$\% \text{ imbrûlés} = \frac{M_o - M_{\text{finale}}}{M_o} \times 100 = x, xx \%$$

29. Validation de l'essai :**L'ENSEMBLE DES DONNEES DOIT ETRE EXPRIME AVEC DEUX DECIMALES.**

Calculer la moyenne des 2 mesures de la façon suivante :

$$m = \frac{(x_1 + x_2)}{2}$$

Nous distinguons 2 cas :

a- Si $0 < m \leq 3,00$, alors l'écart entre les 2 mesures doit être inférieur à 0,30

c'est à dire, $|x_1 - x_2| \leq 0,30$.

b- Si $m > 3,00$, alors l'écart entre les 2 mesures doit être inférieur à 0,50

c'est à dire, $|x_1 - x_2| \leq 0,50$.

Exemple :

$x_1 = 2,95$ $x_2 = 3,15$ $m = 3,05$,
l'écart entre les 2 mesures doit être inférieur à 0,50 (cas b).

Dans le cas contraire, reprendre la démarche à partir du point 21.

NB : ces valeurs ont été fixées au vue d'un essai interlaboratoire qui n'a pas permis d'avoir une représentativité sur la plage de valeurs de taux d'imbrûlés susceptible d'être attendue.

30. Rapport d'essai :

La moyenne m, calculée à partir de x_1 et x_2 , sera donnée par le laboratoire avec les deux décimales.

