

VALORISATION MATIÈRE OU VALORISATION ÉNERGÉTIQUE : QUELS CRITÈRES OU ANALYSES POUR RATIONNALISER LES FILIÈRES?

M. François David
Responsable R& D SGS MULTILAB

M. Yvon Gervaise
Directeur SGS Multilab Rouen

WHEN YOU NEED TO BE SURE



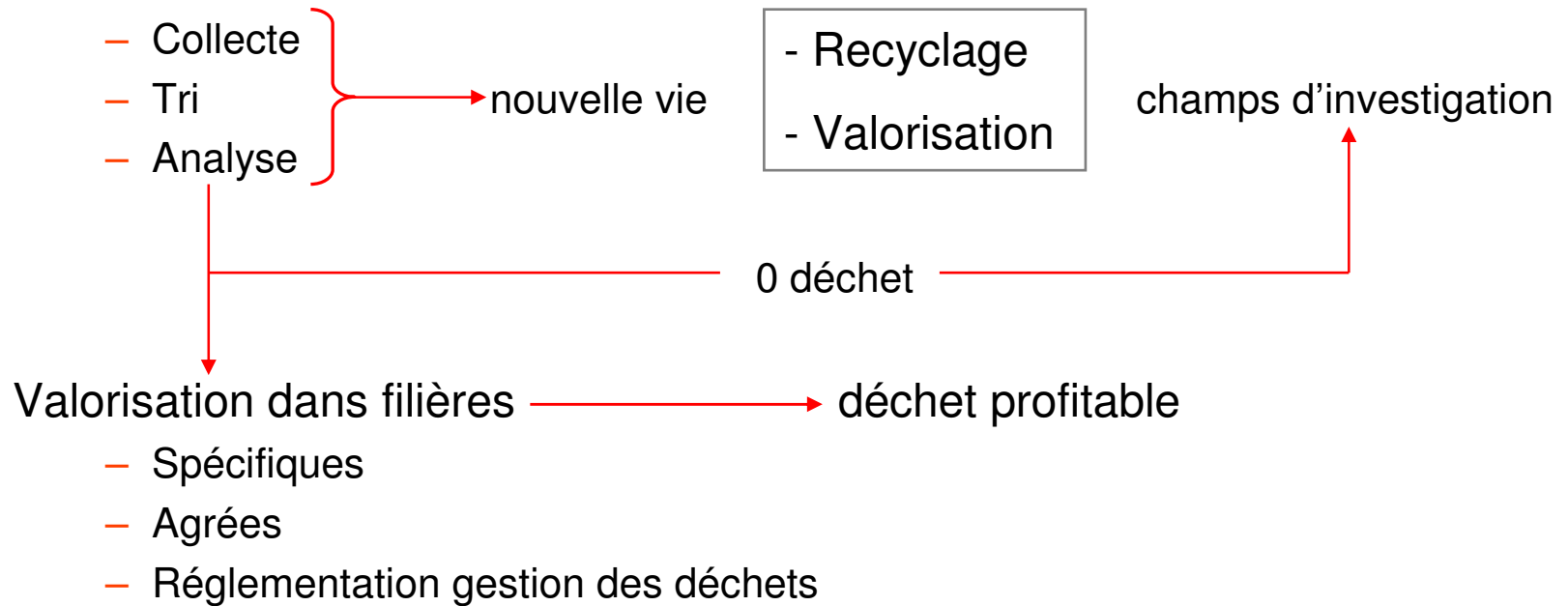
- VALORISATION MATIÈRE, QUELS CRITÈRES POUR RATIONNALISER LES FILIÈRES
 - DEUX EXEMPLES DE VALORISATION DES DÉCHETS
- VALORISATION DES DÉCHETS
LES TENDANCES
- LES ENJEUX DU TRAITEMENT DES DÉCHETS
- AMÉLIORER LA VALORISATION ET LE TRAITEMENT DES DÉCHETS
- VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ORGANIQUES & TEST DU POTENTIEL MÉTHANOGENÈ
- VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ORGANIQUES & ÉVALUATION DU POTENTIEL MÉTHANOGENÈ

- VALORISATION ÉNERGÉTIQUE
DEUX AXES EN FONCTION DU TYPE DE DÉCHET
- VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS
ET DÉTERMINATION DU PCI ET PCS
- VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS
ORGANIQUES - POTENTIEL MÉTHANOGENÈ
 - FILIÈRE DÉCHETS, ÉTIQUETAGE & ANALYSE POUR LE
TRANSPORT
- ÉTIQUETAGE DES DÉCHETS POUR LE TRANSPORT (ADR)
- EXEMPLE D'ESSAIS RÉALISÉS AU LABORATOIRE
- TOXICITÉ AIGUË POUR LE MILIEU AQUATIQUE
- ANALYSE ÉCOTOXICOLOGIQUE DES DÉCHETS TOXICITÉ
AIGUË POUR LE MILIEU AQUATIQUE

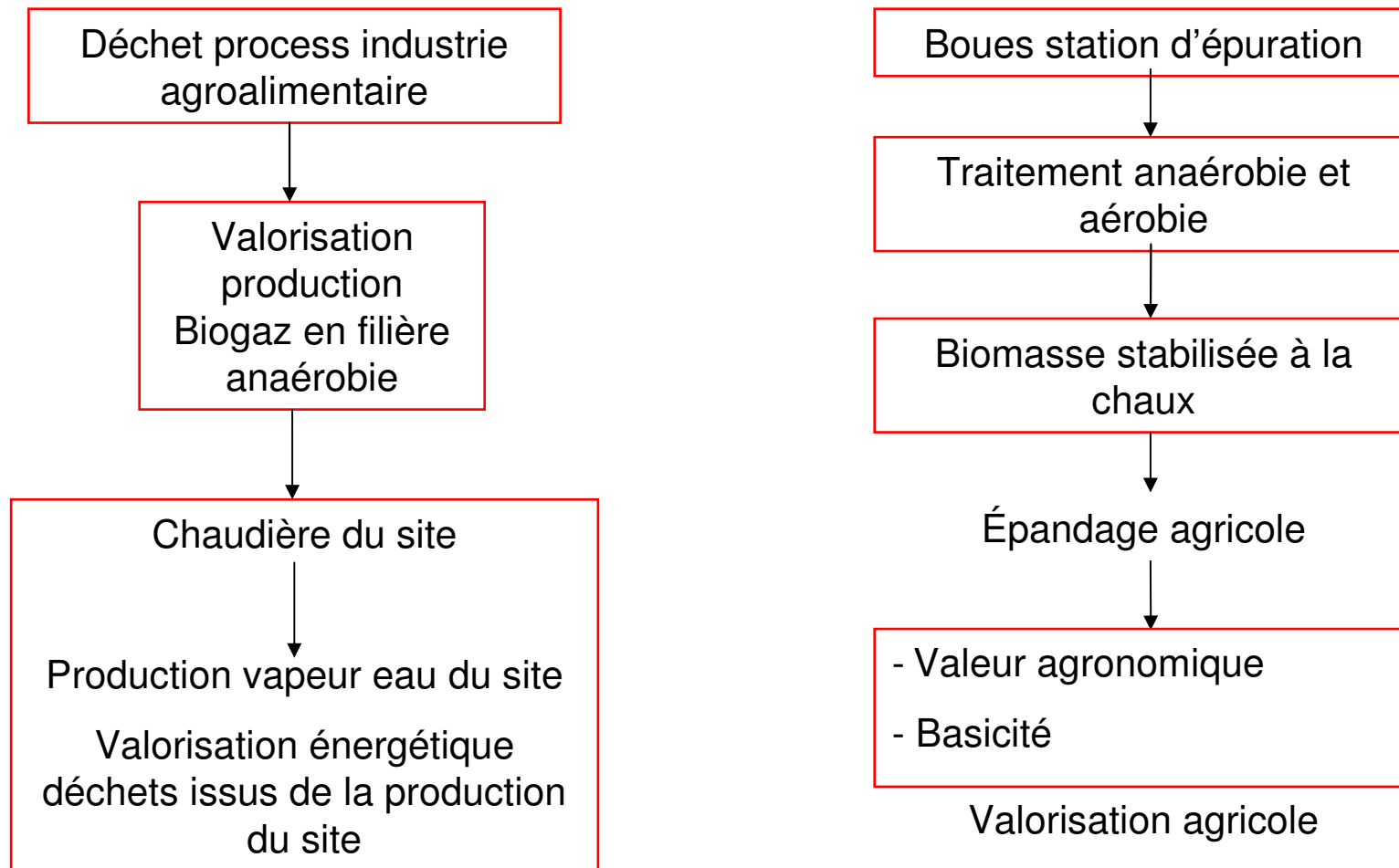
- ORGANIGRAMME DE CLASSIFICATION ADR
- CLASSIFICATION H14 DES DÉCHETS
 - EXEMPLE DE RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSION
- FILIÈRE DÉCHETS RADIOACTIFS
 - SÉPARATION DES FILIÈRES
- ADMISSION DES DÉCHETS CONVENTIONNELS EN CSD
 - RÉFÉRENCE RÉGLEMENTAIRE & CARACTÉRISATION DES DÉCHETS ET DIFFÉRENTS TYPES D'ADMISSION EN CSD
 - CSD CLASSE III CRITÈRES D'ADMISSION PAR COMPARAISON DES RÉSULTATS D'ANALYSE AUX VALEURS LIMITES SUIVANTES

- CARACTÉRISATION DES DÉCHETS FERMENTESCIBLES
 - VALORISATION AGRONOMIQUE DU DIGESTAT
 - ANALYSE DES AGV ET PERFORMANCES DES DIGESTIONS DES DÉCHETS FERMENTESCIBLES
- DÉCHETS D'EMBALLAGES & VALORISATION
- EXIGENCES RELATIVES AUX EMBALLAGES VALORISABLES PAR COMPOSTAGE ET BIODÉGRADATION – Norme NF EN 13432
- CARACTÉRISER LES DÉCHETS POUR MIEUX LES MAÎTRISER
- CARACTÉRISATION DES MATIÈRES PREMIÈRES RECYCLÉES

VALORISATION MATIÈRE, QUELS CRITÈRES POUR RATIONNALISER LES FILIÈRES



DEUX EXEMPLES DE VALORISATION DES DÉCHETS

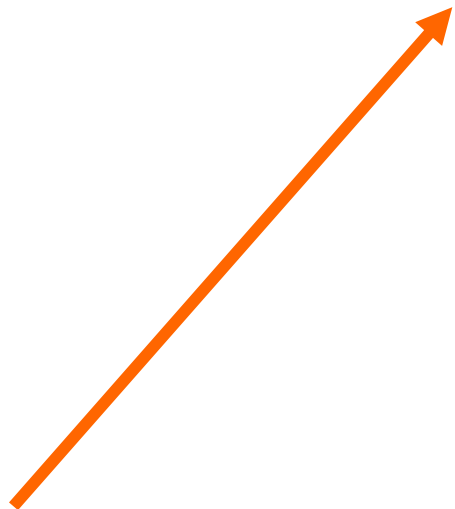


VALORISATION DES DÉCHETS LES TENDANCES

- Depuis la loi sur les déchets de 1992 au Grenelle de l'environnement :



Réduire le recours à la **mise en décharge**



Développer le **tri**

Développer le **recyclage** des déchets

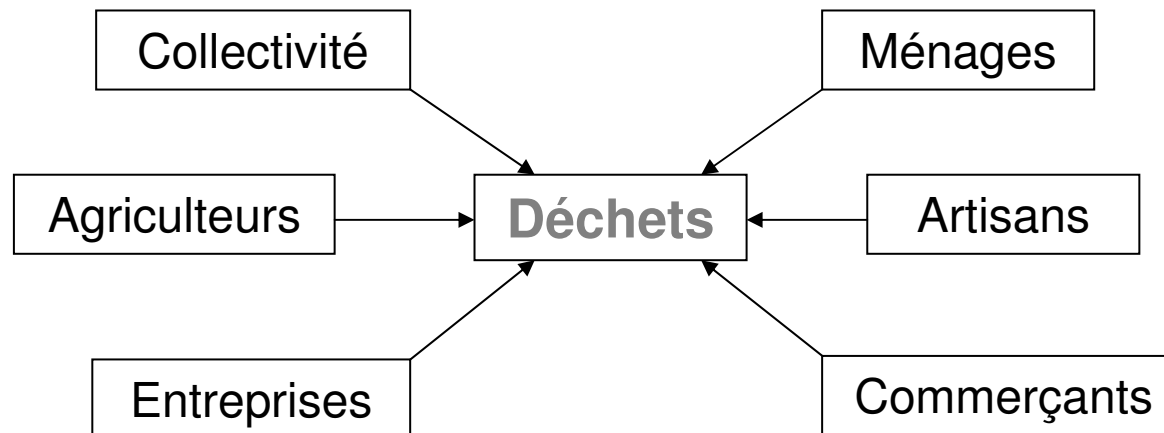
Développer la **valorisation énergétique** des déchets

Développement de **l'éco-conception** (groupe 6 Grenelle de l'environnement)

Incitation au recyclage et **diminution des déchets incinérés**

Développement des **matériaux biobased**

- Impact réduit sur l'environnement
- Préservation des ressources des matières premières
- Préservation de l'énergie
- Lutte contre l'effet de serre
- Impact économique



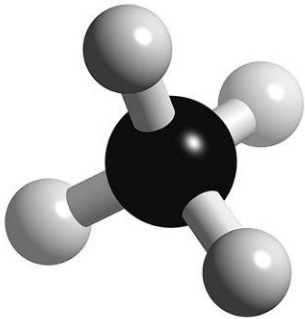
AMÉLIORER LA VALORISATION ET LE TRAITEMENT DES DÉCHETS



- Les déchets organiques représentent plus de 6% des ordures ménagères, on peut les valoriser par
 - un traitement biologique
 - un traitement agronomique

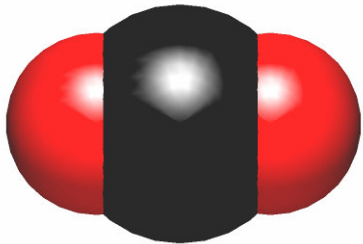
- Une analyse chimique et écotoxicologique des déchets organiques, permet de déterminer ses qualités sanitaires et environnementales

VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ORGANIQUES & TEST DU POTENTIEL MÉTHANOGENÈ



- Le test permet de déterminer la production ainsi que la composition (CH_4 , CO_2) du biogaz à partir d'échantillons de déchets variés

- Référentiel normatif : pas de norme



- Méthode basée sur la NF ISO 11734 pour l'évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des composés organiques par le mesurage de la production de biogaz

VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ORGANIQUES & ÉVALUATION DU POTENTIEL MÉTHANOGENÈ



- Principe de la méthode : dispositif expérimental
 - Réacteurs anaérobie 1 litre
 - Inoculum anaérobie adapté

VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DEUX AXES EN FONCTION DU TYPE DE DÉCHET

- L'incinération présente une valorisation possible pour les déchets chimiques : détermination par analyse du pouvoir calorifique
 - PCI
 - PCS

- Valorisation par méthanisation des déchets organiques, de types : effluents agricoles, poussières, sous-produits des industries agro-alimentaires
 - Détermination du potentiel méthanogène (Dégradation anaérobie)
 - BMP Biochemical Methane Potential
 - CO₂
 - CH₄

VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ET DÉTERMINATION DU PCI ET PCS

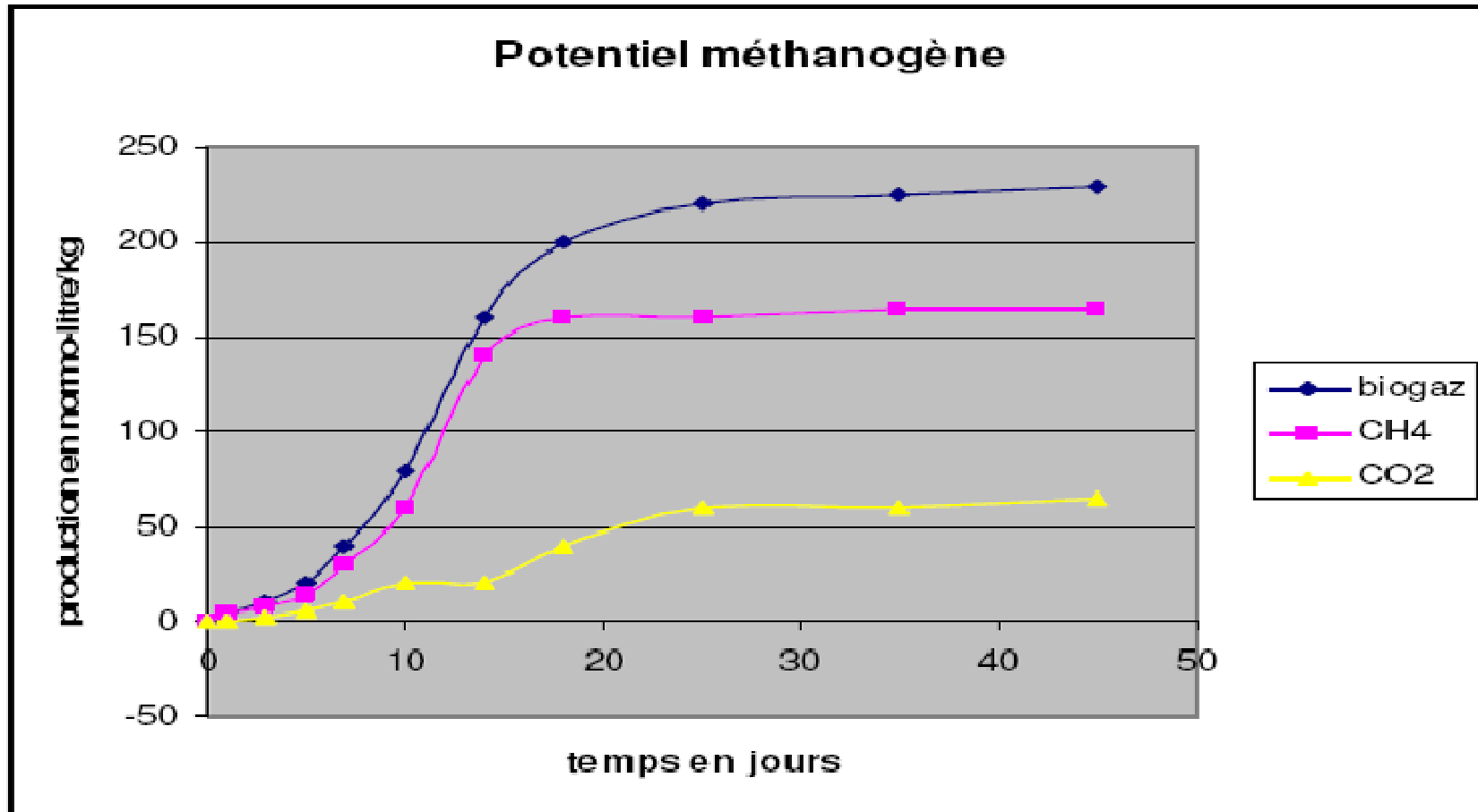
- PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur = valeur de l'énergie de combustion à volume constant exprimé en joule / g ou en cal / g

- PCI : PCS – chaleur latente eau
 - Pour échantillon liquide :
$$\text{PCI} = \text{PCS} - 50,6 \times \text{teneur H}_2 \text{ dans l'échantillon en \%}$$
 - Pour échantillon solide :
$$\text{PCI} = \text{PCS sec} - 53,6 \times \text{teneur en H}_2 \text{ dans l'échantillon sec en \%}$$

- Référence normative échantillon solide NF ISO 1928

- Référence normative échantillon liquide NFM 07-030

VALORISATION ÉNERGÉTIQUE DES DÉCHETS ORGANIQUES - POTENTIEL MÉTHANOGENÈ



Classe 9 M6-M8 :

- **M6** Matières polluantes pour l'environnement aquatique, liquide
- **M7** Matières polluantes pour l'environnement aquatique, Solide
- **M8** Micro-organismes et organismes génétiquement modifiés

ÉTIQUETAGE DES DÉCHETS POUR LE TRANSPORT (ADR)



- Toxicité aigüe pour le milieu aquatique :
 - Inhibition de la mobilité des daphnies OCDE 202
 - Inhibition de la croissance des algues OCDE 201
 - Létalité vis-à-vis des poissons OCDE 203

- Bioaccumulation potentielle ou réelle :
 - Coefficient de répartition octanol/eau OCDE 107 ou 117
 - Facteur de bioconcentration OCDE 305

- Dégradation :
 - Biodégradabilité facile OCDE 301 A à F
 - Biodégradabilité en eau de mer OCDE 306
 - Rapport DBO₅/DCO

- Toxicité chronique pour le milieu aquatique
 - Inhibition de la reproduction des daphnies OCDE 211
 - Early-life stage sur le poisson OCDE 210

Toxicité aiguë pour le milieu aquatique

Modélisation en laboratoire - normalisation



Bio-essais :

Principe : exposition d'un lot d'organismes représentatifs (d'un écosystème et d'un niveau trophique) à une substance en gamme de concentrations pendant une durée déterminée

Objectif : estimer le plus précisément possible le domaine de concentrations qui produit une réponse quantifiable et facilement observable



BIO-ESSAIS :

■ Mise en évidence d'une toxicité **aiguë** ou **chronique**

- **Toxicité aiguë** :

- durée d'exposition courte
- dose d'exposition élevée
- effet létal ou subléta

- **Toxicité chronique** :

- durée d'exposition plus longue
- dose d'exposition plus faible
- effet subléta, inhibition d'une fonction biologique

TOXICITÉ AIGUË POUR LE MILIEU AQUATIQUE



- **Poissons** : CL 50 – 96 h OCDE 203
 - *Par exemple : Brachydanio rerio* : Concentration Létale 50 % en 96 h
 - ➔ concentration qui entraîne la mort de 50 % des poissons en 96 h (toxicité aiguë)



- **Daphnies** : CE 50 – 48 h OCDE 202
 - *Daphnia magna* : Concentration Effectrice 50 % en 48 h
 - ➔ concentration qui immobilise 50 % des daphnies en 48 h (toxicité aiguë)

ANALYSE ÉCOTOXICOLOGIQUE DES DÉCHETS TOXICITÉ AIGUË POUR LE MILIEU AQUATIQUE



■ **Algues** : CI 50 – 72 h OCDE 201

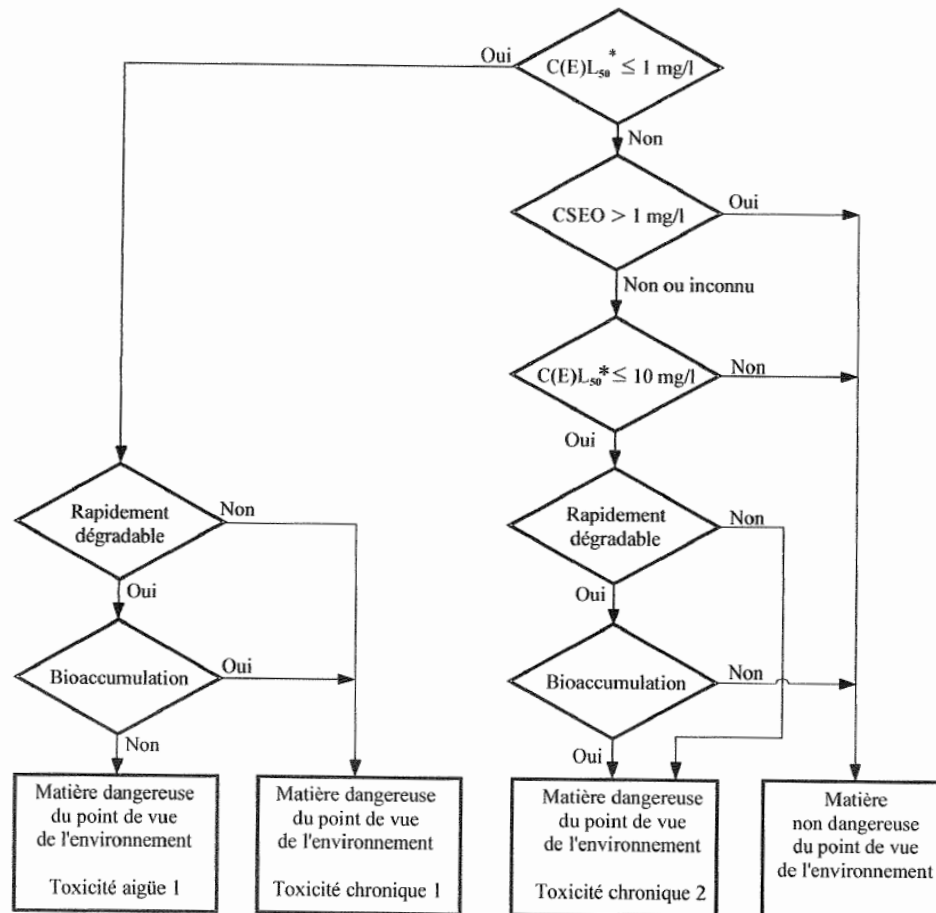
- *Pseudokirchneriella subcapitata* ou *Scenedesmus subcapitatus*

Concentration Inhibitrice 50 % en 72 h

→ concentration qui inhibe 50 % de la croissance des algues en 72 h (toxicité chronique)

CSEO – 72 h Concentration Sans Effet Observable en 72h

L'organigramme de classification suivant présente la procédure à suivre:



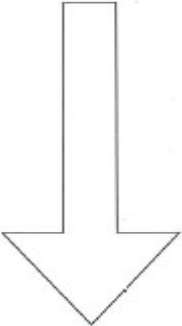
* Valeur la moins élevée de la CL_{50} pendant 96 heures, de la CE_{50} pendant 48 heures ou de la CEr_{50} pendant 72 ou 96 heures, selon le cas.

CLASSIFICATION H14 DES DÉCHETS

- Décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets
 - Définit 14 propriétés qui rendent les déchets dangereux :
 - H1 à H14

H14 = « écotoxique » : Substances et préparations qui présentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement.

Pas de protocole consensus au niveau du ministère

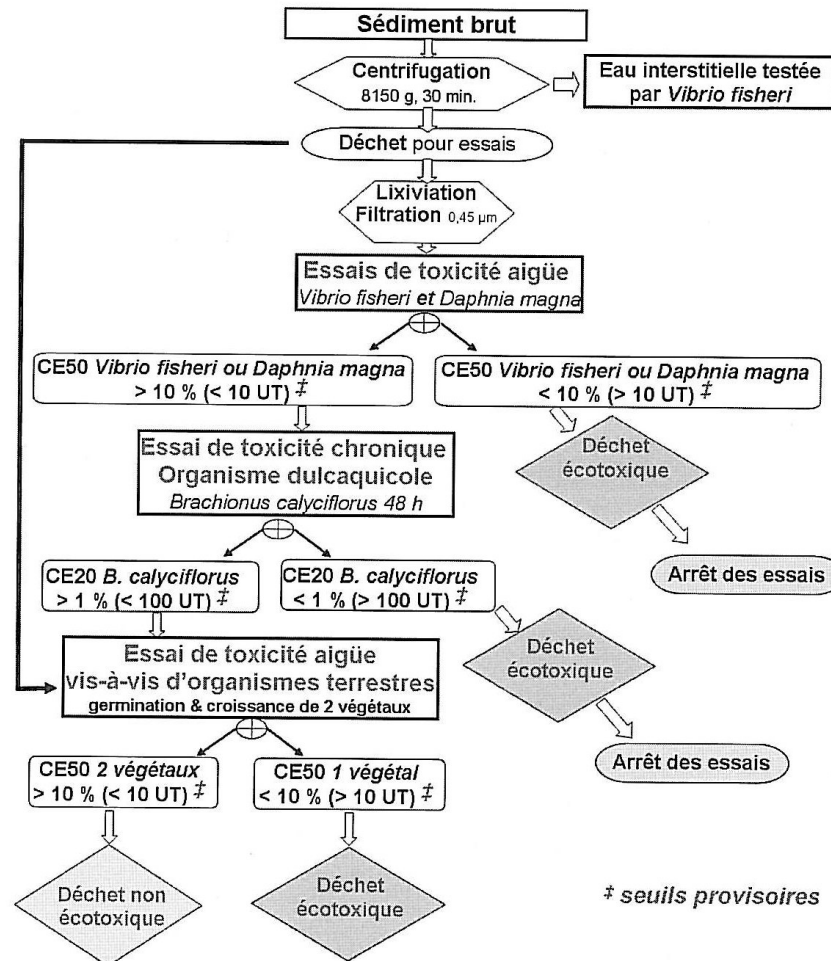
<p>ETAPE 4</p> <p>SITOUTES LES REPONSES SONT NÉGATIVES</p>  <p>DECHET NON DANGEREUX</p>	<p>REALISATION DE TESTS D'ECOTOXICITE SUR ELUAT OBTENU SELON LA NORME X 30 204-2 <i>102-2 (ANX2657-2)</i></p> <hr/> <p>VALEUR GUIDE POUR LES TESTS DE TOXICITE AIGUE : CE 50 < 10%</p> <p>TEST N°1 Test Microtox ISO 11348-3 Détermination de la concentration en éluat qui, après 5,15 et 30 mn, inhibe 50 % de la luminescence des bactéries. Si CE 50 > 10 % (test négatif) ► appliquer le test N°2 Si CE 50 < 10 % (test positif) = DECHET DANGEREUX</p> <p>TEST N°2 NF EN ISO 6341 Test d'immobilisation sur Daphnia magna Détermination de la concentration qui en 24 h ou 48 h et/ou immobilise 50 % des daphnies. Si CE 50 > 10 % (test négatif) ► appliquer le test N°3 Si CE 50 < 10 % (test positif) = DECHET DANGEREUX</p> <hr/> <p>VALEUR GUIDE POUR LES TESTS CHRONIQUES : CE 20 < 1 %</p> <p>TEST N°3 NFT 90 375 Test d'inhibition de la croissance algale Détermination de la concentration d'éluat inhibant 20 % de la croissance algale. Si CE 20 > 1 % (test négatif) ► appliquer le test N°4 Si CE 20 < 1 % (test positif) = DECHET DANGEREUX</p> <p>TEST N°4 NFT 90 376 Cerio daphnia dubia Détermination de la concentration qui, en 7 jours, provoque 20 % d'inhibition de la croissance de la population. Si CE 20 > 1 % (test négatif) ► DECHET NON DANGEREUX Si CE 20 < 1 % (test positif) = DECHET DANGEREUX</p> <p>OU</p> <p>TEST N°4 bis NFT 90 377 Brachionus calyciflorus Détermination de la concentration qui en 48 h inhibe 20 % de la croissance des populations. Si CE 20 > 1 % (test négatif) ► DECHET NON DANGEREUX Si CE 20 < 1 % (test positif) = DECHET DANGEREUX</p> <hr/> <p>REALISATION DE TESTS SUR DÉCHET BRUT</p> <p>TEST N°5 ISO 11269-2 Effets sur l'émergence et la croissance des végétaux Détermination de la quantité de déchet dans le substrat qui inhibe 50 % de la germination et de la croissance des graines en 14 à 21 jours.</p> <p>TEST N°6 X 31 251 Effets des polluants vis-à-vis des vers de terre Détermination de la quantité de déchet dans le substrat qui est létale pour 50 % des vers en 14 jours.</p>
<p>ETAPE 5 OPTIONNELLE</p>	<p>REALISATION DE TESTS SUR DÉCHET BRUT</p> <p>TEST N°5 ISO 11269-2 Effets sur l'émergence et la croissance des végétaux Détermination de la quantité de déchet dans le substrat qui inhibe 50 % de la germination et de la croissance des graines en 14 à 21 jours.</p> <p>TEST N°6 X 31 251 Effets des polluants vis-à-vis des vers de terre Détermination de la quantité de déchet dans le substrat qui est létale pour 50 % des vers en 14 jours.</p>

Approche pour classer les déchets inertes suivant le guide méthodologique « la classification des déchets : application pratique aux centres de stockage » rédigé par la Fédération nationale des Activités de la Dépollution et de l'Environnement (FNADE) et l'Union Nationale des Exploitants du Déchet (UNED).

EXEMPLE DE RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSION

	<i>Echantillon</i>	<i>Référentiel FNADE</i>
CE _{50-30mn} sur Microtox	> 80 %	> 10%
CE _{50-24h} sur Daphnies	>100 %	> 10%
CE _{20-72h} sur Algues	>5 %	> 1%
CE _{20-7j} sur Cériodaphnies	0.45 %	> 1%

Le déchet « XX » est considéré comme dangereux pour l'environnement aquatique (critère H14), suivant le guide méthodologique « la classification des déchets » ; FNADE et UNED 2003 en se référant à la donnée sur cériodaphnies.



Approche pour classer les sédiments de dragage issue du groupe de travail du MEEDDM (BRGM, INERIS, CEMAGREF, MEEDDM) et en cours de validation pendant 1 à 2 ans.

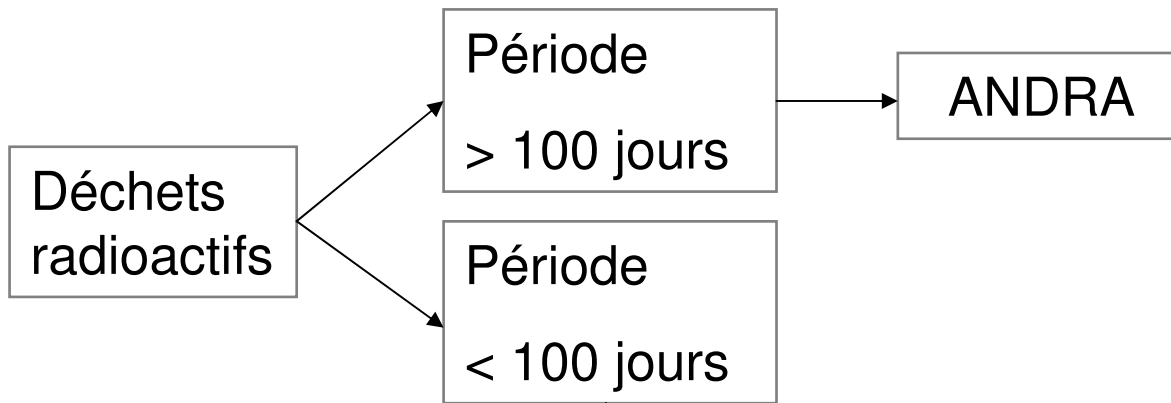
EXEMPLE DE RÉSULTATS OBTENUS ET CONCLUSION

	<i>Echantillon</i>	<i>Intervalle de confiance à 95%</i>	<i>Critères</i>	
	CE _{50-30mn} sur <u>Microtox</u> sur eau interstitielle	> 20 %	-	10%
	CE _{50-30mn} sur <u>Microtox</u> <u>lixivié</u>	> 20 %	-	10%
	CE _{50-24h} sur Daphnies	> 50 %	-	10%
	CE _{20-48h} sur Rotifères	7,66 %	[5,73-9,59] %	1%
	CE _{50-14j} sur Orge	> 10 %	-	10%
	CE _{50-14j} sur Avoine	> 10 %	-	10%

L'échantillon n'est pas classé H14 selon l'organigramme de décision. Le paramètre le plus discriminant est l'essai sur rotifères avec une CE20 de 7.66% mais supérieure au seuil de dangerosité (1%).



- Niveau d'activité
 - Conditionne les protections à utiliser
- Nature des déchets
 - Permet d'identifier le risque auquel s'exposent les manipulateurs
- Leur période radioactive
 - Durée potentielle de la nuisance
- Analyses
 - Spectro γ
 - Spectro α , β global
 - Quantitatif Bq/kg
 - Spectro γ Qualitatif échelle d'énergie



- **Déchets solides**
Après 10 périodes ils sont remis dans la filière des déchets conventionnels

- **Déchets liquides**
Activité < 10 bq/L sauf iode 131 < 100 bq/l

Classification déchets à l'ANDRA :

T > 30 ans : les déchets HAVL

T < 30 ans : { les déchets FMA (> 37 MBq/kg)
les déchets TFA (< 37 MBq/kg)

ADMISSION DES DÉCHETS CONVENTIONNELS EN CSD

- Analyse des déchets (dangereux, non dangereux et inertes) pour acceptation en CSD
- Préparation :
 - Séchage, broyage, homogénéisation
- Essai de comportement à la lixiviation
 - Test de lixiviation (NFEN 12457) pendant 24 h
 - Test de percolation
 - Test à ph imposé
 - Test sur éprouvette pour un déchet stabilisé
- Analyse sur lixiviat en fonction de la réglementation
 - Ph (NFT 90.008), COT (NF EN1484), conductivité
 - Cyanures, fluorures (NFT 90.004)
 - Cr VI (NFT 90.043)
 - Métaux (ICP-MS)
 - Fraction soluble (NF EN 15216)
 - Indice phénol (XPT 90.109)

ADMISSION DES DÉCHETS CONVENTIONNELS EN CSD

- Analyse sur le solide
 - % H₂O (ISO 11465)
 - HAP (HPLC UV/Fluo)
 - PCB (GC/ECD)
 - Hydrocarbures (ISO 16703)
 - BTEX (Esp tête GC/FID)
 - COT (NF EN 13137)
- > SGS Multilab Rouen est accrédité COFRAC sur les programmes déchets

RÉFÉRENCE RÉGLEMENTAIRE & CARACTÉRISATION DES DÉCHETS ET DIFFÉRENTS TYPES D'ADMISSION EN CSD

■ CSD Classe I

- Déchet dangereux arrêté du 30 décembre 2002

■ CSD Classe II

- Déchets non dangereux, déchets ménagers et assimilés
 - Décision européenne du 19 décembre 2002
 - Arrêté du 9 décembre 1997 modifié par l'arrêté du 19/01/2006

■ CSD Classe III

- Déchets inertes
 - Arrêté du 15 mars 2006
 - Arrêté du 28 octobre 2010 du Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat

CSD CLASSE III CRITÈRES D'ADMISSION PAR COMPARAISON DES RÉSULTATS D'ANALYSE AUX VALEURS LIMITES SUIVANTES

■ Valeurs limites sur lixiviat

- As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn de l'ordre du mg/kg
- Chlorure (800), fluorure (10), sulfate, 1000 mg/kg
- Indice phénols 1 mg/kg
- COT 500 mg/kg
- FS fraction soluble < 4000 mg/kg

■ Valeurs limites sur brut

- COT < 30 000 mg/kg
- BTEX < 6 mg/kg
- PCB < 1 mg/kg
- Hydrocarbures < 500 mg/kg
- HAP < 50 mg/kg

- Fractionnement biochimique et caractérisation physico-chimique
 - DCO
 - MS
 - MO
 - Anions / cations
 - Azote NTK
 - Phosphore
 - Matière extractible à l'hexane (matière grasse)
 - Protéine
 - Sucre



- S
 - Mg
 - K
 - P
 - Ca
 - Métaux lourds ETM
(Éléments Traces
Métalliques)
 - Traces organiques
CTO (Composés
Traces Organiques)
- Comparaisons
valeurs seuils des
amendements
NFU 44-051**
- MO > 20 ou 25%
 - N
 - P₂₀₅, K₂₀ > 1%
 - Valeurs limites
ETM mg/kg
 - CTO / HAP

ANALYSE DES AGV ET PERFORMANCES DES DIGESTIONS DES DÉCHETS FERMENTESCIBLES

- Analyse des AGV mesure intermédiaire
 - Produits lors de la conversion matière organique en biogaz (méthane)
 - Indicateur de performance de la digestion anaérobie
 - Analyse des AGV acide gras volatils par CPG

- Analyse du biogaz
 - CH₄
 - CO₂
 - N₂
 - H₂
 - H₂S
 - Mercaptans

Exigences initiales de la directive 94/62/CE :

- Prévention et réduction à la source
 - En poids ou en volume
 - Réduction métaux lourds et autres substances dangereuses

- Réutilisation

- Valorisation
 - Recyclage
 - Biodégradation & compostage
 - Valorisation énergétique

EXIGENCES RELATIVES AUX EMBALLAGES VALORISABLES PAR COMPOSTAGE ET BIODÉGRADATION – NORME NF EN 13432

■ Caractérisation et analyse

- Détermination de la présence de substances dangereuses
- Détermination de la teneur en Carbone Organique, teneur totale en solides secs et en solides volatils
- Teneur maximale autorisée : Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Hg, Cr, Mo, Se, As, F

■ Biodégradation aérobie (ISO 14855)

Doit être vérifiée pour chaque constituant organique significatif représentant plus de 1% de la masse

EXIGENCES RELATIVES AUX EMBALLAGES VALORISABLES PAR COMPOSTAGE ET BIODÉGRADATION – NORME NF EN 13432



- Désintégration (ISO 16929)
- Qualité du compost
 - Masse volumique (densité)
 - Teneur totale en solides secs
 - Teneur en solides volatils
 - Teneur en sel
 - pH
 - Présence d'azote total, ammoniacal, phosphore, magnésium et potassium
- Absence d'effets écotoxique sur 2 plantes supérieures en comparant le compost avec le matériau d'essai et le compost témoin. (OCDE 208) germination et biomasse > 90% de ceux du témoin

CARACTÉRISER LES DÉCHETS POUR MIEUX LES MAÎTRISER

■ Caractérisation des ordures ménagères

Normalisation uniquement nationale

- Caractérisation en entrée (qualité collecte)
- Salle de tri pour la filière recyclage

Normes expérimentales

- XP X 30-413 déchets et assimilés destinés à la benne à ordures
- XP 30-433 caractérisation d'une balle en plastique à corps creux
- XP 30-445 déchets ménagers et assimilés
- XP 30-468 journaux et magazines

Normes en cours

- XP X 30-408 caractérisation déchets ménagers et assimilés
- XP 30-473 contrôle performance équipement de tri

CARACTÉRISATION DES MATIÈRES PREMIÈRES RECYCLÉES



- Papier NF EN 643 : standards papiers et cartons recyclés
- Pneus usagés
 - Mesures adaptées pour caractériser les matériaux, les échantillonner, les nommer.
 - XPT 47-752 granulométrie : granulats issus (PUNR Pneus Usagés Non Réutilisables)
 - 47-753 détermination du format

La démarche ALIAPUR

- Développement de l'utilisation de matériaux recyclés issus de pneus usagers



WELCOME TO THE FUTURE



RETROUVEZ LES INFORMATIONS ET PUBLICATIONS DE
SGS MULTILAB:

t. +33 (0) 2 35 07 91 91

multilab.rouen@sgs.com

www.fr.sgs.com/multilab