

DOCUMENT PUBLIC

21.11.2002  
BRGM

*Caractérisation du potentiel polluant résiduel des  
ordures ménagères après la phase de maturation de  
la matière organique (PROMMO)*

*Mise au point d'un procédé de biodégradation accélérée de  
déchets ménagers - Rapport d'avancement -*

C. Nowak, H. Riolland et D. Guyonnet

mars 2002  
BRGM/RP-51578-FR



Mots clés : Ordures ménagères, biodégradation anaérobie, méthanisation, sulfatogénèse, bioréacteur

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

C. Nowak, H. Riolland, D. Guyonnet (2002) – Caractérisation du potentiel polluant résiduel des ordures ménagères après la phase de maturation de la matière organique (PROMMO). Mise au point d'un procédé de biodégradation accélérée de déchets ménagers - Rapport d'avancement -. BRGM/RP-51578-FR, 84 p., 2 fig., 4 tabl., 10 ann.

## Synthèse

Le concept actuel de stockage des déchets ménagers dans des centres de stockage à « gestion des flux » suppose qu'à terme, on atteigne un résidu de déchet dont le potentiel polluant soit négligeable. Or très peu d'études se sont attachées à caractériser ce potentiel polluant. C'est l'objectif du projet PROMMO, qui vise à :

- 1) maîtriser la dégradation accélérée, en laboratoire, de déchets ménagers contenant de la matière organique dégradable ;
- 2) caractériser le potentiel polluant du résidu après la phase de dégradation.

Le présent rapport d'avancement concerne le premier de ces objectifs. Deux types de déchets ménagers, provenant de deux sites de stockage, ont été soumis à une série d'essais de biodégradation accélérée. Suite à une synthèse bibliographique, un protocole expérimental a été défini et mis en œuvre sur deux essais appelés « expérience à flacon plasma » et « expérience réacteur ».

Le premier essai utilise des flacons « plasma » d'une contenance de 500 millilitres et fermés par un septum. La mesure du volume du gaz s'effectue à la seringue (60 millilitres) par remontée du piston par piquage dans le septum. Le second est un système composé d'un réacteur de 5 litres qui assure la mesure du gaz en continu. Des difficultés au niveau de l'étanchéité des réacteurs ont été identifiées et résolues. De même, les nombreux tests réalisés ont permis le calage des paramètres expérimentaux comme la température, le pH, la composition et l'homogénéité du milieu (nature du substrat et apport en oligo-éléments).

Bien que l'objectif ait été d'arriver rapidement à une phase méthanogène, la phase initiale de la dégradation (plusieurs semaines) a été dominée par de la sulfatogénèse, en raison probablement de la teneur élevée en sulfates du déchet. Une production de méthane est apparue au bout du treizième jour et a atteint un taux de 76 % seulement après deux mois et demi. Des solutions pour inhiber l'activité des bactéries sulfatoréductrices sont actuellement à l'étude.

Par ailleurs, compte tenu de la perte de masse de déchet après sa biodégradation (de l'ordre de 11%), il n'est actuellement pas possible de réaliser un test de percolation ascendante sur le résidu qui permettrait de caractériser son potentiel polluant. Un essai à plus grande échelle devra être conçu de façon à obtenir une quantité suffisante de résidu pour réaliser les tests de percolation.

## Sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>7</b>
1.1. Objectifs de l'étude .....	7
1.2. Synthèse bibliographique sur les conditions propices à la dégradation anaérobie... 7	
<b>2. Matériels et méthodes .....</b>	<b>9</b>
2.1. Matériel : type de déchet analysé.....	9
2.1.1. Décharge de Cosson .....	9
2.1.2. Décharge de Mezières-les-Cléry .....	10
2.2. Méthodes .....	11
2.2.1. Expérience à « flacon Plasma » .....	11
2.2.2. Expérience « réacteur » .....	11
2.2.3. Composition des milieux .....	12
2.2.4. Analyse du gaz .....	12
<b>3. Mise au point des conditions expérimentales .....</b>	<b>19</b>
3.1. Expérience sur le déchet 1 de la décharge de « Cosson » .....	19
3.1.1. Expérience à « flacon Plasma » .....	19
3.1.2. Expérience « réacteur » .....	20
3.2. Expérience sur le déchet 2 de la décharge de « Cosson » .....	22
3.2.1. Expérience à « flacon Plasma » numéro 1 .....	22
3.2.2. Expérience à « flacon Plasma » numéro 2 .....	22
3.2.3. Expérience « réacteur » .....	23
3.3. Expérience sur le déchet de la décharge de Mezières-les-Cléry.....	24
<b>4. Compétition entre les bactéries sulfatogènes et méthanogènes .....</b>	<b>33</b>
4.1. Comportement des bactéries sulfatoréductrices .....	33
4.2. Inhibition de l'action des sulfatoréductrices.....	33
4.2.1. Ajout de Molybdène .....	33
4.2.2. Ajout de Cobalt et Nickel .....	35
4.2.3. Ajout de BaCl <sub>2</sub> .....	35
<b>Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>39</b>
<b>Annexes</b>	

## Liste des annexes

Annexe 1 : Résultats des analyses réalisées sur le déchet de Mezières-les-Cléry (déchet brut et lixiviât)

Annexe 2 : Composition des milieux utilisés

Annexe 3 : Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet 1 de Cosson

Annexe 4 : Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet 1 de Cosson

Annexe 5 : Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet 2 de Cosson (10 et 20%)

Annexe 6 : Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet 2 de Cosson (50%)

Annexe 7 : Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet 2 de Cosson

Annexe 8 : Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet de Mezières-les-Cléry

Annexe 9 : Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet de Mezières-les-Cléry

Annexe 10 : Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet de Mezières-les-Cléry (0,02 mM, 0,2 mM et 2 mM de molybdène).

## Liste des illustrations

### FIGURES

Figure 1 : Schéma du premier système mis en place pour l'expérience réacteur (schéma modifié de S. Daumas)

Figure 2 : Schéma du second système mis en place pour l'expérience réacteur (schéma modifié de S. Daumas)

### TABLEAUX

Tableau 1 : Résultats des analyses sur le déchet 2 de « Cosson »

Tableau 2 : Résultats des analyses sur le déchet de Mezières-les-Cléry

Tableau 3 : Résultats des analyses sur le lixiviat du déchet brut de Mezières-les-Cléry

Tableau 4 : Résultats d'analyses sur le jus et la boue issue de la dégradation du déchet 2 de « Cosson »

### PLANCHES

Planche 1 : Broyage du déchet de Mezières-les-Cléry

Planche 2 : Déchet broyé de Mezières-les-Cléry

Planche 3 : Expérience à « Flacons plasma »

Planche 4 : Système 1 de l'expérience « Réacteur »

Planche 5 : Détails sur le réacteur

Planche 6 : Bullage du gaz dans l'éprouvette graduée

Planche 7 : Ajout d'inoculum dans le réacteur

Planche 8 : Mélange des milieux dans le réacteur

Planche 9 : Essai d'amélioration du système 1 de l'expérience « Réacteur »

Planche 10 : Récupération de la boue issue du réacteur pour analyses

Planche 11 : Système 2 de l'expérience « Réacteur »

# 1. Introduction

## 1.1. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les nouvelles tendances en matière de gestion des sites de stockage de déchets ménagers et assimilés (DIB) consistent notamment à essayer de faciliter et d'accélérer la dégradation de la matière organique contenue dans les déchets, pour arriver le plus rapidement possible à un déchet « minéralisé ». Ainsi, même après une éventuelle défaillance (prévisible à long terme) des barrières de confinement, la lixiviation de ce déchet par les eaux météoriques ne devrait pas donner lieu à des flux polluants susceptibles d'entraîner des nuisances pour le milieu environnant. Cette notion de bioréacteur, et d'évolution du caractère nocif du déchet, est sous-jacente à l'obligation qu'ont les exploitants de suivre la qualité de l'environnement des sites de stockage pendant 30 ans à compter de la date de fermeture du site.

Par contre, une question importante qui se pose concerne le potentiel polluant des déchets ménagers après la période de dégradation de la matière organique (la période « réacteur »). Or très peu d'études se sont attachées à caractériser ce potentiel polluant (voir Belevi et Baccini, 1989). Le présent projet a deux objectifs principaux :

- 1) maîtriser la dégradation accélérée, en laboratoire, de déchets ménagers contenant de la matière organique dégradable,
- 2) caractériser le potentiel polluant du résidu après la phase de dégradation.

Le présent rapport présente la méthodologie expérimentale mise en œuvre, ainsi que les résultats obtenus afin de répondre au premier objectif de l'étude. Les difficultés rencontrées sont explicitées ainsi que les solutions apportées.

## 1.2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CONDITIONS PROPICES A LA DEGRADATION ANAÉROBIE

En absence complète d'oxygène, la décomposition des déchets enfouis en décharge fait intervenir une communauté de micro-organismes capables, par un jeu complexe de réactions d'oxydo-réduction, d'aboutir à la formation de gaz carbonique et de méthane. L'objectif du test de biodégradation accélérée de déchets ménagers est de produire du gaz carbonique et du méthane pour se rapprocher le plus possible du contexte d'une décharge. En fonction des transformations effectuées par les différents organismes, quatre étapes peuvent être considérées :

- L'hydrolyse de la matière organique<sup>1</sup> ;
- L'acidogenèse<sup>2</sup> ;

---

<sup>1</sup> Décomposition de la matière organique en monomères, sucres simples, acides aminés, acides gras.

<sup>2</sup> Transformation des produits issus de l'hydrolyse, soit directement en précurseurs du méthane (acétate, gaz carbonique et hydrogène), soit en alcool et acides gras.

- L'acétogénèse<sup>3</sup> ;
- La méthanogénèse<sup>4</sup>.

Etant donné l'importance de la valorisation énergétique de la production de méthane, les bactéries méthanogènes constituent le groupe le plus étudié à l'heure actuelle. A l'issue de la recherche bibliographique, différents paramètres et conditions physico-chimiques qui favorisent la biodégradation de la matière organique ont pu être identifiées, à savoir :

- Une température constante au cours de l'expérience soit de **35 – 40 °C** (fermentation mésophile), soit de **55 – 60 °C** (fermentation thermophile) ;
- Influence du pH : avoir un **pH proche de la neutralité**
- **Anaérobiose stricte** pour solliciter les bactéries méthanogènes productrices de méthane ;
- Présence d'**oligo-éléments** en quantité suffisante pour nourrir la flore bactérienne ;

Plus les surfaces de contact entre liquides et solides sont grandes, plus la dégradation s'effectue rapidement. Ceci intègre trois autres paramètres :

- Le **taux d'humidité** : plus le déchet est humide, plus la dégradation de la matière organique sera rapide ;
- L'**homogénéité** : le compactage ralentissant la biodégradation, une agitation constante est indispensable ;
- La **taille des particules du déchet** : plus l'échantillon est petit, plus la vitesse de dégradation est grande ;
- La **nature du déchet** : pour qu'un déchet soit le plus dégradable possible, il faut notamment que :

$$TS^5 > 30\%$$
$$C^6/N^7 = 30 \text{ (si } C/N > 100, N \text{ devient limitant)}$$

Alors que beaucoup de bactéries méthanogènes ont la capacité d'utiliser l'H<sub>2</sub>, seuls deux genres *Methanosarcina* et *Methanotrix* tirent leur énergie de la métabolisation de l'acétate.

Suite à la synthèse bibliographique, un protocole expérimental a été défini afin de permettre d'accélérer la maturation anaérobie de déchets ménagers dans un réacteur en laboratoire.

---

<sup>3</sup> Conversion des alcools et acides gras formés précédemment en acétate, gaz carbonique et hydrogène.

<sup>4</sup> Transformation de l'acétate et du méthanol en méthane et gaz carbonique, et le gaz carbonique est réduit en méthane.

<sup>5</sup> Total Solids (g.kg<sup>-1</sup>)

<sup>6</sup> Carbone total (%TS)

<sup>7</sup> Azote Kjeldhal total (%TS)

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. MATERIEL : TYPE DE DECHET ANALYSE

La nature du substrat étant un des critères majeurs qui influencent fortement la biodégradation de la matière organique, trois échantillons de déchet ont été utilisés dans la mise au point des conditions expérimentales du test de biodégradation accélérée.

#### 2.1.1. Décharge de Cosson

##### *Déchet 1*

L'échantillon utilisé pour les premiers tests de biodégradation accélérée est un déchet de type DIB<sup>8</sup>. Celui-ci, directement prélevé en sortie des camions sur le site, n'était pas mûré (car jamais mis en décharge) et avait été conservé dans un sac plastique.

##### *Déchet 2*

Le deuxième déchet analysé provient du même site mais contrairement au précédent il avait déjà été mis en décharge. Le dépôt de couleur noire, reflet d'une dégradation partielle, était composé principalement d'éléments plastiques, de bois, de papier et de cailloux. Les prélèvements ont été réalisés par carottage à différentes profondeurs, de 6 à 8,5 mètres. Chaque échantillon a été emballé dans un sac plastique, puis stocké dans un bidon étanche. Certains échantillons ont été bullés à l'azote avant la fermeture du sac de façon à tester le meilleur mode de conservation favorable aux bactéries anaérobies.

Avant d'être mis en décharge, les déchets sont broyés. Il n'a donc pas été nécessaire de broyer cet échantillon avant le test de biodégradation. Le taux d'humidité après huit jours du prélèvement était de 11%.

Des analyses de l'azote Kjeldhal, du carbone total et du carbone organique total ont été effectuées sur le déchet brut. Les résultats sont présentés dans le tableau 1. Toutes les analyses faites au cours de l'étude ont été réalisées par le même laboratoire : ANA, BRGM.

Substrat	Eléments	Unité	Résultat
Déchet brut	Azote Kjeldhal (NF ISO 11261)	%	0,13
	Carbone total (NF ISO 10694)	%	5
	Carbone organique total (NF ISO 10694)	%	1,80

Tableau 1 : Résultats des analyses sur le déchet 2 de « Cosson »

<sup>8</sup> Déchets industriels banals

Le rapport C/N égal à 38,46 pourrait indiquer une bonne biodégradabilité de ce déchet (Cf. § 1.2.). Toutefois compte tenu de l'hétérogénéité du déchet, une incertitude existe sur la fiabilité des résultats.

Il est important de signaler que les résultats des analyses réalisées sur les échantillons de déchet brut sont donnés à titre indicatif. Une précaution particulière est à prendre quant à leur interprétation.

### 2.1.2. Décharge de Mezières-les-Cléry

L'autre type de déchet étudié est issu du CET2 de Mezières-les-Cléry (Loiret). Il a été prélevé dans une alvéole de la partie récente du site (âgé de moins de quatre ans). Le prélèvement a été fait à la pelle et l'échantillon a été conservé dans des sacs plastiques fermés, eux même stockés dans des bidons étanches. L'ensemble de cet échantillon (sans tri préalable) a par la suite été broyé à la Halle du BRGM (granulométrie d'environ 10 mm) (Cf. planches 1 et 2). Tout le matériel broyé a été de nouveau mélangé de façon homogène, avant d'être conservé dans des bidons étanches. Le lancement des premières expériences sur cet échantillon s'est fait le même jour que le broyage afin d'avoir le plus de chances possibles de conserver des bactéries méthanogènes au sein de la masse de déchet. Le taux d'humidité après broyage était de 27,6%.

L'analyse des éléments suivants a été réalisée sur le déchet brut après broyage :

- Azote Kjeldhal ;
- Carbone total ;
- Carbone organique total ;
- $\text{SO}_4^{2-}$  ;
- Soufre total ;
- Dosage des 34 éléments suivants (MO111) :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , MgO, MnO,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Y, Zr, Zn (Cf. annexe 1).

Substrat	Eléments	Unité	Résultat 1	Résultat 2
Déchet brut	Azote Kjeldhal (NF ISO 11261)	%	0,74	0,26
	Carbone total (NF ISO 10694)	%	16,5	22,3
	Carbone organique total (NF ISO 10694)	%	15,1	21,6
	$\text{SO}_4^{2-}$ (NF ISO 11048)	%	-	2,27
	Soufre total (MO009)	%	-	0,78

Tableau 2 : Résultats des analyses sur le déchet de Mezières-les-Cléry

Les analyses « Azote Kjeldhal », « Carbone total » et « Carbone organique total » ont été réalisées deux fois sur le même échantillon. Les résultats obtenus bien différents

témoignent bien de la composition très hétérogène du déchet. Dans le premier cas, le rapport C/N est égal à 22,3, alors que dans le second cas il est de 85,7.

Un test de lixiviation (FX 31-210) a par ailleurs été réalisé sur cet échantillon. La DCO, la DBO5 et certains éléments traces du lixiviat (jus issu du test de lixiviation) analysés (MO108) : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ge, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr) (Cf. annexe 1).

Substrat	Eléments analysés	Unité	Résultat
Lixiviat du déchet brut	DCO (NF T 90-101)	mg/l	80585
	DBO5 (NF EN 1899-1)	%	41090

Tableau 3 : Résultats des analyses sur le lixiviat du déchet brut de Mezières-les-Cléry

## 2.2. METHODES

### 2.2.1. Expérience à « flacon Plasma »

Cette expérience nommée « expérience à flacon plasma » a permis dans un premier temps de tester les conditions expérimentales décrites dans la bibliographie, puis a servi de témoin dans un second temps. Les flacons « plasma » utilisés ont une contenance de 500 ml et sont fermés par un septum (Cf. planche 3). Le montage des flacons (mélange de l'échantillon avec les différents milieux) s'effectue dans la boîte à gants sous un courant d'azote pour être en conditions anaérobies.

La mesure du volume du gaz s'effectue à la seringue (60 ml) par remontée du piston par piquage dans le septum. Compte tenu de la densité du milieu, il n'a jamais été possible de réaliser une agitation magnétique qui devait assurer l'homogénéisation du déchet. Seule une agitation manuelle a été faite de façon quotidienne et avant chaque analyse.

### 2.2.2. Expérience « réacteur »

Afin de passer à une plus grande échelle, il s'agissait de mettre au point un système qui permettrait la maturation accélérée du déchet et la mesure du gaz en continu. Le premier système élaboré pour cette expérience se compose de la sorte (Cf. figure 1, planche 4) :

- Un réacteur de 5 litres à double paroi reliée à un bain thermostaté pour maintenir la température recherchée (35 ou 55 °C selon le type de fermentation choisie). Le mélange des différents milieux, stérilisés au préalable, s'effectue rapidement à l'air libre. L'ensemble du système est ensuite fermé et purgé à l'azote pendant au moins trois heures (Cf. planche 5) ;

- Une cloche à gaz a été fabriquée à partir d'une éprouvette. Celle-ci est retournée dans une bassine remplie d'eau acidifiée (pH = 3 pour éviter la diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'eau). Le fond de l'éprouvette a été percé et un tuyau installé en sortie de façon à contrôler la composition du gaz grâce à l'analyseur. La cloche graduée permet de mesurer de façon continue le volume de gaz produit (Cf. planche 6) ;
- Le réacteur est relié à une fiole de garde, elle-même en liaison avec la cloche à gaz. C'est une sécurité pour éviter les éventuels retours d'eau vers le réacteur ;
- Un bras mécanique a été mis en place pour agiter constamment les milieux.

Au fur et à mesure de l'avancement de l'étude, le montage a subi quelques modifications qui sont décrites plus bas.

### **2.2.3. Composition des milieux**

Pour les deux types d'expériences, la même composition de milieu a été utilisée. Leur composition est fournie en annexe 2.

### **2.2.4. Analyse du gaz**

L'analyse du gaz (pourcentage en CO<sub>2</sub>, en CH<sub>4</sub> et en O<sub>2</sub>) a été faite grâce un analyseur de biogaz. Dans un premier temps, un appareil de type « LFG<sub>20</sub> » (Cf. planche 7) a été utilisé, mais suite à de nombreuses pannes il a été remplacé dès juin 2001 par un nouvel appareil, le « GA 2000 ».

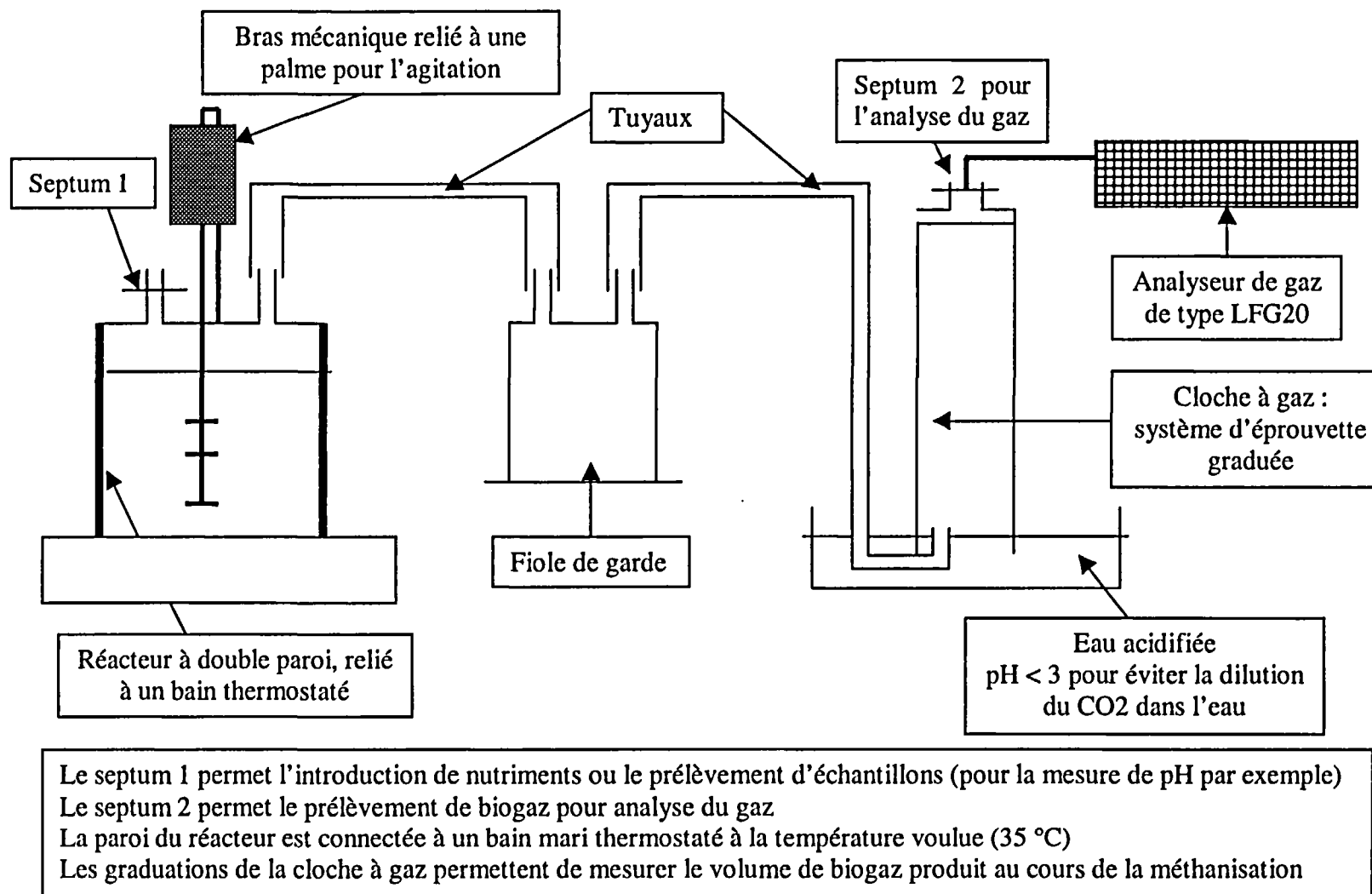


Figure 1 : Schéma du premier système mis en place pour l'expérience réacteur (schéma modifié de S. Daumas)





Planche 1 : Broyage du déchet de Mezières-les-Cléry



Planche 2 : Déchet broyé de Mezières-les-Cléry



Planche 3 : Expérience à « Flacons plasma »



Planche 4 : Système 1 de l'expérience « Réacteur »



Planche 5 : Détails sur le réacteur



Planche 6 : Bullage du gaz dans l'éprouvette graduée



### 3. Mise au point des conditions expérimentales

Chaque étape a été conçue pour optimiser le processus de biodégradation des déchets. Il s'agissait donc d'optimiser les paramètres qui permettraient d'accélérer la dégradation de la matière organique en milieu anaérobie.

#### 3.1. EXPERIENCE SUR LE DECHET 1 DE LA DECHARGE DE « COSSON »

Puisque l'échantillon avait été conservé pendant plus d'un an dans un sac, il semblait nécessaire de vérifier la présence d'activité bactérienne au sein de l'échantillon. Différents tests de stimulation de croissance de bactéries ont alors été réalisés et ont mis en évidence une activité bactérienne. Toutefois un inoculum issu des boues de la station d'épuration de St Prvé-St Mesmin (Loiret) a été ajouté au milieu pour stimuler l'action des bactéries méthanogènes.

##### 3.1.1. Expérience à « flacon Plasma »

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet 1 de « Cosson » = 10%	Plasma	09 avril 2001	24 avril 2001	16 jours

Deux flacons « plasma » d'une contenance de 500 ml ont été incubés en anaérobiose stricte à 35 °C. Cette température avait été choisie car l'inoculum utilisé était conditionné pour cette température. 10% de déchet a été dilué avec une solution d'oligo-éléments tamponnés à pH neutre. Deux types de milieu tampon ont été testés :

- un flacon contenait un tampon phosphate
- l'autre contenait un tampon carbonate

##### **Résultats**

Les résultats concernant la composition du gaz (Cf. annexe 3) sont donnés à titre indicatif compte tenu du mauvais fonctionnement de l'analyseur de gaz, LFG20. Toutefois cette expérience a permis de tirer plusieurs conclusions sur les conditions expérimentales d'une biodégradation accélérée, à savoir :

- Le test à tampon phosphate ayant fourni un volume de gaz plus important (volume total de 173,5 ml contre 40,5 ml pour le tampon bicarbonate), il a été retenu pour la suite des expériences ;
- Il est préférable de travailler sur du déchet frais déjà mis en décharge afin d'éviter l'ajout d'inoculum qui augmente considérablement la densité du milieu empêchant son agitation ;

### 3.1.2. Expérience « réacteur »

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet 1 de « Cosson » = 10% (Cf. planche 7)	Réacteur	24 avril 2001	17 mai 2001	21 jours

Cette première expérience « réacteur » avait pour but de tester le matériel mis en place décrit dans le schéma 1. Les conditions expérimentales retenues sont :

- Anaérobiose par purge d'azote ;
- Température de 35°C (fonction de l'inoculum ajouté) (Cf. planche 7) : fermentation mésophile ;
- pH neutre ;
- Milieu tampon phosphate ;
- Ajout de nutriments et d'oligo-éléments (Cf. planche 8) ;
- Agitation prévue par le bras mécanique ;
- Mesure du volume de gaz produit au niveau de la cloche à gaz ;
- Analyse de la composition du gaz par LFG<sub>20</sub> au niveau de la cloche à gaz.

Au cours de l'expérience, plusieurs problèmes ont été rencontrés :

- Lors de la mise en route de l'expérience, il a été constaté que l'agitation du milieu ne pouvait être maintenue de façon constante. En effet l'échantillon étant trop dense, le bras mécanique s'échauffait trop rapidement. Une activation du bras mécanique uniquement avant chaque mesure a donc été retenue ;
- Au début de l'expérience, la production de gaz était tellement importante qu'une remise à zéro du niveau de la cloche a dû être effectuée régulièrement pour éviter de la vider complètement. C'est la recherche d'une solution (le 27 avril) pour le passage du week-end (test de brancher en parallèle un autre récipient ou un sac à gaz) qui a provoqué à la fois une perte de gaz (volume ?) et probablement une entrée d'oxygène. Toutes les tentatives ont échoué et une mise à zéro, ainsi qu'une analyse ont été réalisées plusieurs fois sur le week-end.
- Au matin du troisième jour, l'analyseur LFG<sub>20</sub> est de nouveau tombé en panne : une seule mesure a alors pu être faite ce jour là en fin de journée ;
- Compte tenu de la teneur en oxygène trop importante (conditions anaérobies recherchées), l'existence d'une fuite du système a été soupçonnée. Afin de localiser celle-ci, une comparaison de la composition du gaz au niveau de la cloche avec celle prélevée directement au septum 1 du réacteur (seringue de 60 ml) a été réalisée. Les résultats sont bien différents :

Au niveau de la cloche = 18% en O<sub>2</sub>, 3,5% en CO<sub>2</sub> et 0% en CH<sub>4</sub>

Au niveau du septum 1 du réacteur = 9% en O<sub>2</sub>, 14% en CO<sub>2</sub> et 0% en CH<sub>4</sub>

On note l'absence de  $\text{CH}_4$ . Les concentrations élevées en  $\text{H}_2\text{S}$  suggère que le système était en sulfatogénèse.

D'autres mesures ont montré que l'entrée d'oxygène s'effectue entre la fiole de garde et la cloche. Sachant que toute fuite au niveau de la cloche est écartée (une fuite ne permettrait pas de maintenir l'eau dans la cloche), l'entrée d'oxygène ne peut donc avoir lieu qu'au niveau des connexions (tuyaux, joints...) ou par l'intermédiaire de l'eau de la bassine (restée à l'air libre) ;

- Une fuite au niveau du joint du réacteur a été repérée (entrée de bulles), fuite probablement provoquée par les prélèvements de gaz dans le réacteur qui ont créé dépression au sein du réacteur. Une ouverture de celui-ci, ainsi que le graissage du joint ont été faits. Après cette opération, les conditions anaérobies étaient de nouveau assurées.

### **Résultats :**

Compte tenu des problèmes décrits précédemment, les résultats présentés en annexe 4 sont à prendre avec précaution.

- Le volume total de gaz produit est d'environ 40,595 litres + les pertes de volume inconnu ;
- La majeure partie des analyses a été faite au niveau de la cloche à gaz. Or il a été démontré que les compositions du gaz au niveau du réacteur et de la cloche sont différentes.

A l'issue des résultats, plusieurs conclusions ont pu être notées pour poursuivre la mise au point des conditions expérimentales et du système :

- Compte tenu qu'aucune teneur en  $\text{CH}_4$  n'a été détectée, un doute persiste sur l'échantillon analysé (déchet trop vieux et trop sec). Un déchet frais est choisi pour la suite des expériences ;
- De façon à se mettre dans les conditions les plus proches de celle d'une décharge, aucun inoculum n'est ajouté pour la suite des expériences ;
- Adaptation du bras mécanique : une nouvelle palme plus adaptée a été testée ;
- Construction d'une cloche à gaz de diamètre plus grand pour pouvoir accueillir une production de gaz plus importante ;
- Résoudre le problème de l'entrée d'oxygène qui fausse les analyses au niveau de la cloche à gaz, en créant une barrière d'huile au-dessus de l'eau acidifiée.

Le résidu issu de la fermentation a été mis en bouteille plastique pour être congelé par la suite.

## 3.2. EXPERIENCE SUR LE DECHET 2 DE LA DECHARGE DE « COSSON »

### 3.2.1. Expérience à « flacon Plasma » numéro 1

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet 2 de « Cosson » 10 et 20%	Plasma	7 juin 2001	3 juillet 2001	31 jours

Quatre flacons « plasma » d'une contenance de 500 ml ont été incubés en anaérobiose stricte à 35 °C. Cette fois-ci aucun inoculum n'a été ajouté aux milieux. Dans deux flacons, 10% de déchet a été mélangé avec une solution d'oligo-éléments tamponnés à pH neutre et 20% de déchet dans les deux autres flacons. Dans chacun des cas, un des deux flacons avait été bullé à l'azote lors du prélèvement.

#### Résultats

Les résultats sont présentés en annexe 5. Un problème est apparu sur le flacon dilué à 10% (purgé à l'azote) qui n'a jamais produit de gaz. Cette expérience permet de tirer de nouvelles conclusions :

- Il n'existe pas à priori de différence significative entre les flacons bullés et ceux non bullés à l'azote lors de leur prélèvement ;
- Même si les flacons à 20% ont plus de matière organique à dégrader, proportionnellement au flacon à 10% de déchet ils produisent un volume de gaz plus important :
  - 60 ml de gaz pour le flacon à 10% de déchet ;
  - 170 à 200 ml pour les flacons à 20% (soit 85 à 100 ml reportés à 10% de déchet).
- Etant donné qu'aucune production de méthane n'a encore été observée, les paramètres expérimentaux sont modifiés pour l'expérience suivante.

### 3.2.2. Expérience à « flacon Plasma » numéro 2

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet 2 de « Cosson » = 50%	Plasma	25 juin 2001	16 juillet 2001	22 jours

Deux paramètres expérimentaux ont été réévalués, il s'agit de la température et de la concentration du déchet. Cette fois-ci deux échantillons à 50% de déchet ont été introduits dans deux flacons incubés en anaérobiose stricte à 55°C (fermentation thermophile). L'un de ces échantillons avait également été purgé à l'azote lors de son prélèvement sur site.

## Résultats

Les résultats sont présentés en annexe 6. Il s'avère que le volume de gaz produit dans les nouvelles conditions expérimentales est beaucoup plus grand que lors des précédentes expériences, que la production de gaz démarre plus vite et que la durée de l'expérience est beaucoup moins longue. Proportionnellement aux flacons à 20%, les flacons à 50% de déchet produisent plus de gaz :

- 170 à 200 ml pour les flacons à 20% de déchet ;
- 635 à 1000 ml pour les flacons à 50% (soit 254 à 400 ml reportés à 20% de déchet).

### 3.2.3. Expérience « réacteur »

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet 2 de « Cosson » = (38,5%)	Réacteur	2 juillet 2001	31 juillet 2001	30 jours

Les conditions expérimentales retenues sont :

- Anaérobiose par purge d'azote ;
- Température de 55°C sans inoculum ajouté : fermentation thermophile ;
- pH neutre ;
- Milieu tampon phosphate ;
- Ajout de nutriments et d'oligo-éléments ;
- Agitation prévue par le bras mécanique avant chaque analyse (car déchet trop dense) ;
- Mesure du volume de gaz produit au niveau de la cloche à gaz ;
- Analyse de la composition du gaz au niveau de la cloche à gaz par le GA2000 (Cf. planche 9) ;
- Mise en place d'une barrière d'huile au-dessus de l'eau acidifiée pour empêcher l'entrée d'oxygène (Cf. planche 9).

### Résultats :

Compte tenu des nombreux problèmes rencontrés au cours de l'expérience, aucune conclusion (Cf. annexe 7) ne peut être donnée quant à la dégradation du déchet puisque la phase de méthanisation n'a jamais démarré. Toutefois, ce test aura permis de comparer les analyses de gaz au niveau de la cloche et celles directement prélevées dans le réacteur. En effet, malgré les précautions prises, l'entrée d'oxygène au niveau des connections (tuyaux et/ou bras mécanique et/ou eau acidifiée) qui fausse les résultats, n'a pas pu être éliminée.

Ainsi de nouvelles mesures limitant les entrées d'oxygène sont envisagées pour l'amélioration du système :

- Changement de tous les tuyaux par d'autres à porosité plus petite ;
- Graissage et mise en place de ruban en téflon au niveau de chaque connexion ;
- Suppression de la barrière d'huile au-dessus de l'eau acidifiée qui s'est avéré inefficace lors de la précédente expérience ;
- Enlèvement du bras mécanique par lequel une entrée d'air était fortement soupçonnée. L'agitation se fera en secouant manuellement le réacteur.
- Analyse directe dans le réacteur de façon moins fréquente et après chaque agitation. La cloche à gaz est conservée pour la mesure du volume de gaz car elle permet l'évacuation du gaz de façon naturelle ;

Aucune production de méthane n'ayant encore été observée et compte tenu de la forte teneur en H<sub>2</sub>S, il se peut qu'une sulfatogénèse ait remplacé la méthanogénèse. En effet, la compétition entre ces deux biodégradations est clairement reconnue, particulièrement si le déchet est riche en sulfate (Cf. § 5). L'H<sub>2</sub>S inhibe les méthanogènes pour des concentrations < à 50 mg/l, ce qui correspond à 2% d'H<sub>2</sub>S dans le gaz. La réduction des sulfates en H<sub>2</sub>S a une énergie de réaction plus favorable que la formation de CH<sub>4</sub>. Dans notre cas, il est fortement probable que l'échantillon de la décharge de « Cosson » accueillant beaucoup de déchets d'entreprises et de broyage automobile, soit riche en sulfates. Pour les prochains tests, il a été décidé de prélever un échantillon de déchet plus riche en matière organique sur le CET<sub>2</sub><sup>9</sup> de Mezières-les-Cléry.

A l'issue du test de biodégradation, l'aspect du déchet a évolué : il était beaucoup plus noir et liquide (teneur en eau de 66%) (Cf. planche 10). Une analyse DCO (Demande Chimique en Oxygène) a été réalisée sur le jus du réacteur et des analyses de l'azote Kjeldhal, du carbone total et du carbone organique total sur la boue :

Substrat	Eléments analysés	Unité	Résultat
Jus	DCO (NF T 90-101)	mg/l	4350
Boue	Azote Kjeldhal (méthode BRGM)	%	0,70
	Carbone total (NF ISO 10694)	%	16,8
	Carbone organique total (NF ISO 10604)	%	45,6

Tableau 4 : Résultats d'analyses sur le jus et la boue issue de la dégradation du déchet 2 de « Cosson »

### 3.3. EXPERIENCE SUR LE DECHET DE LA DECHARGE DE MEZIERES-LES-CLERY

Echantillon	Expérience	Début	Fin	Durée
Déchet de « Mezières-les-Cléry » = 33%	Réacteur	5 septembre 2001	25 janvier 2002	140 jours

<sup>9</sup> Centre d'Enfouissement Technique de classe 2

Comme précisé précédemment, le système a été revu pour supprimer les entrées d'oxygène. Le nouveau schéma du système est présenté en figure 2 (Cf. planche 11). Les conditions expérimentales retenues sont :

- Anaérobiose par purge d'azote ;
- Température de 55°C sans inoculum ajouté ;
- pH neutre ;
- Milieu tampon phosphate ;
- Ajout de nutriments et d'oligo-éléments ;
- Agitation en secouant manuellement le réacteur ;
- Mesure du volume de gaz produit au niveau de la cloche à gaz ;
- Analyse de la composition du gaz par le GA2000 après prélèvement à la seringue (60 ml) dans le réacteur ;

Une fois l'expérience terminée, le jus flottant a été récupéré pour le lancement simultané d'une nouvelle expérience réacteur. Le filtrat a été stocké en bouteille durant la préparation de cette expérience réacteur. La boue a été filtrée puis séchée à 105°C et pesée, affichant une perte de masse de l'ordre de 11%.

### **Résultats :**

Les mesures qui ont été prises pour éliminer les entrées d'oxygène dans le système, se sont révélées efficaces. En effet, un taux d'oxygène allant de 0 à 8 % (au maximum) a été maintenu dans le réacteur tout au long de l'expérience. Les résultats sont présentés en annexe 8.

Une production de méthane est apparue au bout du treizième jour et a atteint un taux de 76 % au bout de deux mois et demi. La production de biogaz évolue progressivement vers une phase optimale pour ensuite se stabiliser. Dans notre cas, la durée de vie de la méthanogénèse aura durée 127 jours. Les conditions au sein du réacteur favorables à une méthanisation ont finalement été obtenues.

Dans certains cas, la vitesse de production de gaz a été telle, qu'il n'a pas été possible de maintenir l'eau acidifiée dans la colonne. Un volume indéterminé de biogaz a ainsi été libéré à l'air libre. Une estimation de ce volume a pu être fait en calculant la vitesse de production du gaz de la mesure précédant la perte de gaz. Le volume réellement mesuré actuellement est de 82,815 litres, alors que le volume théorique est de 109,592 litres. Plus de 26 litres de biogaz auraient ainsi été perdus.

Une tonne de déchets bruts fournit théoriquement de 90 à 125 Nm<sup>3</sup> de biogaz, soit 90 à 125 litres pour un kilo, ce qui correspondrait approximativement au volume de gaz produit au cours de l'expérience. Ces chiffres dépendent évidemment de la nature du substrat.

Les résultats de l'expérience sont de manière générale positifs car l'objectif recherché de dégrader le déchet par méthanisation a été atteint. Toutefois, la durée de l'expérience étant relativement élevée, plus de 140 jours, il serait désormais intéressant d'ajuster les

conditions expérimentales qui permettraient de diminuer le temps de latence précédent la phase méthanogène. Il se peut que les bactéries sulfatogènes, plus rapides que les méthanogènes ralentissent la méthanogénèse. Dans ce sens, des recherches pour éliminer la sulfatogénèse ont été entreprises (Cf. § 5).

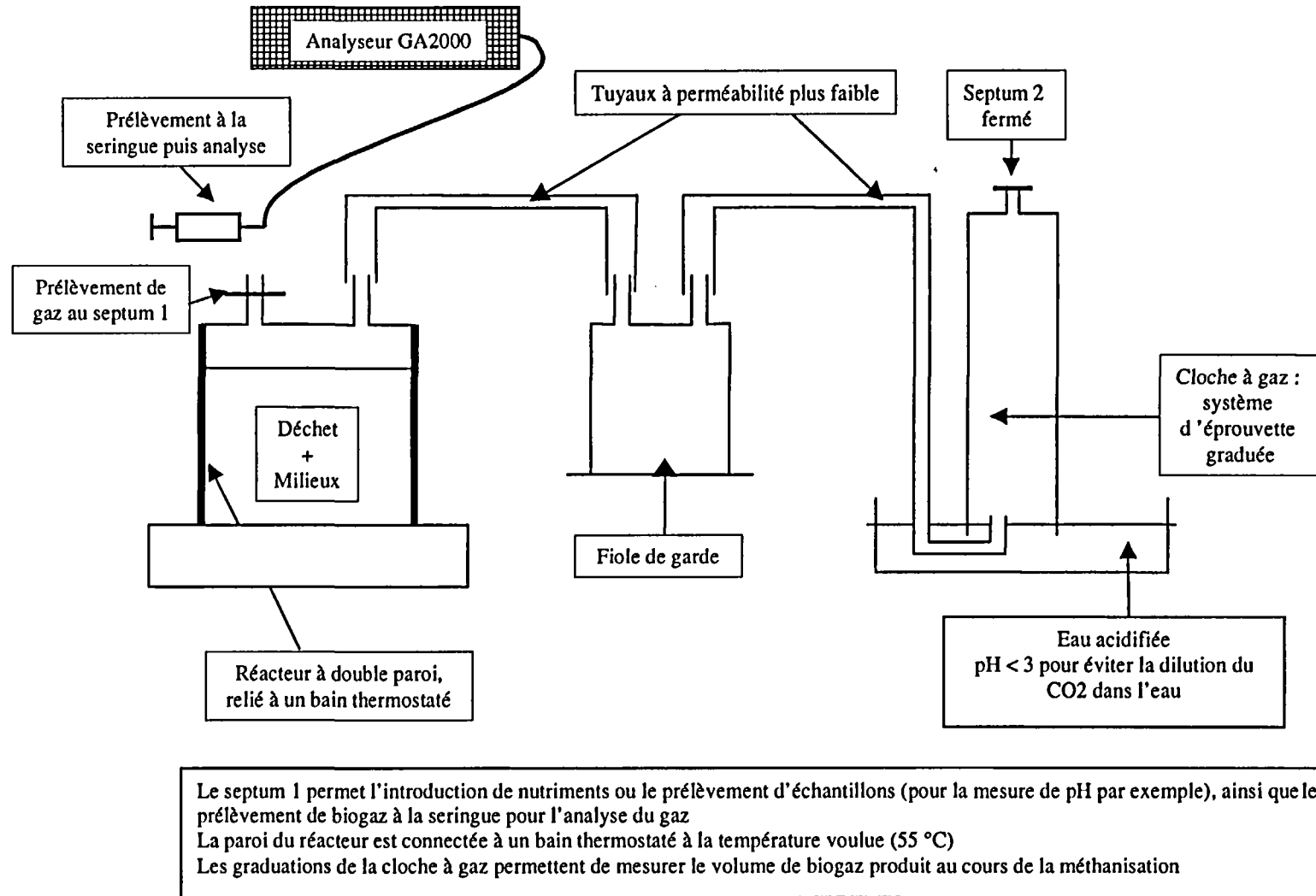


Figure 2 : Schéma du second système mis en place pour l'expérience réacteur (schéma modifié de S. Daumas)



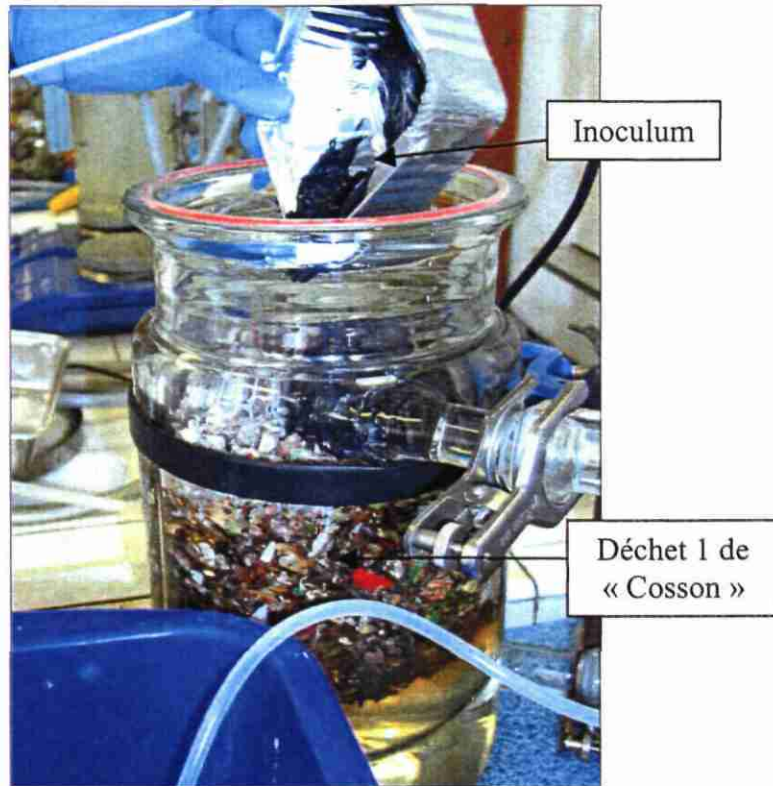


Planche 7 : Ajout d'inoculum dans le réacteur



Planche 8 : Mélange des milieux dans le réacteur



Planche 9 : Essai d'amélioration du système 1 de l'expérience « Réacteur »



Planche 10 : Récupération de la boue issue du réacteur pour analyses

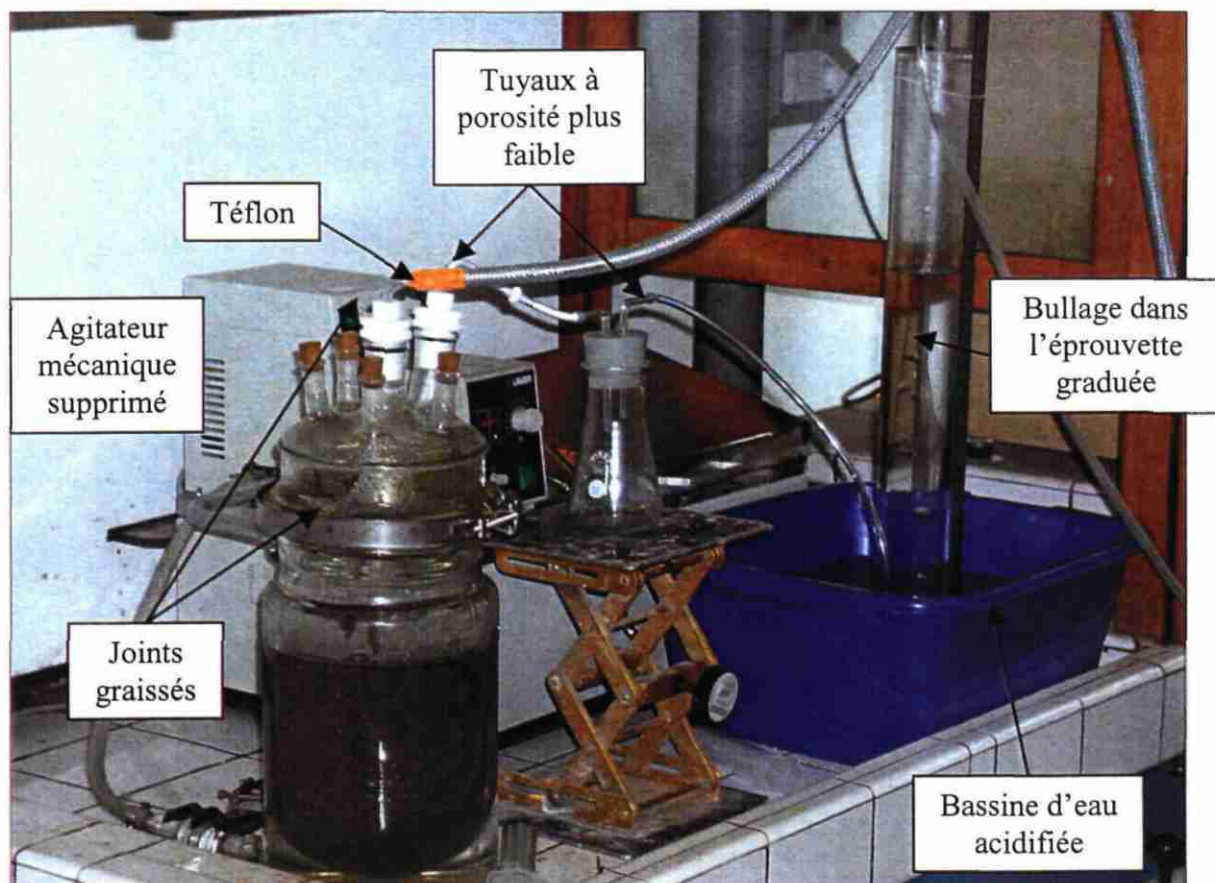


Planche 11 : Système 2 de l'expérience « Réacteur »



## 4. Compétition entre les bactéries sulfatogènes et méthanogènes

### 4.1. COMPORTEMENT DES BACTERIES SULFATOREDUCTRICES

Les bactéries sulfatoréductrices peuvent avoir deux types de comportements vis à vis des bactéries méthanogènes. En l'absence de sulfates, elles produisent de l'hydrogène et entretiennent, notamment avec les bactéries méthanogènes, une association syntrophe, c'est à dire une interaction à effets bénéfiques pour les deux populations car chaque population fournit les besoins nutritionnels de l'autre. En revanche, en présence de sulfates, accepteur d'électrons, elles consomment l'hydrogène entrant alors en compétition avec les bactéries hydrogénophiles, et en particulier avec les bactéries méthanogènes (communication personnelle, T. Bouchez).

Souvent considérés comme anaérobies strictes, les bactéries sulfatoréductrices seraient plutôt microaérophiles. Elles préfèrent un environnement légèrement alcalin et se développeraient rarement à des pH inférieurs à 6 ou supérieurs à 9. Elles ont en général une température optimale de croissance comprise entre 28 et 32 °C. La plupart des espèces meurent rapidement au-dessus de 45 °C bien qu'il existe des thermophiles.

En solution, la forme  $H_2S$  est toxique pour les bactéries de la digestion anaérobie. Bien que d'une manière générale, les bactéries sulfatogènes semblent plus facilement affectées par le sulfure d'hydrogène que les méthanogènes, cette inhibition dépendrait de la nature du substrat.

Le rapport DCO/S semble être un facteur clé régulant la compétition entre les bactéries sulfatogènes et les méthanogènes. Au-dessus de 6, ces dernières seraient plus prédominantes, alors qu'en dessous de 3, les bactéries sulfatoréductrices deviendraient plus compétitives vis à vis de l'acétate. Dans notre étude il est difficile d'utiliser ce critère car comme il a été cité précédemment, les résultats des analyses doivent être pris avec précaution, compte tenu de la composition très hétérogène du déchet.

### 4.2. INHIBITION DE L'ACTION DES SULFATOREDUCTRICES

#### 4.2.1. Ajout de Molybdène

La compétition entre la méthanogénèse et la sulfatogénèse est clairement reconnue, du moins en ce qui concerne l'acétate et l' $H_2$ . En effet la présence de  $SO_4^{2-}$  inhibe la méthanogénèse. Le Molybdène étant un analogue de  $SO_4^{2-}$ , l'ajout de  $NaMoO_4$  inhibe l'activité de  $SO_4^{2-}$ .

Sorensen *et al.* (1981) mettent en évidence que l'ajout de 20 mM à des sédiments marins inhibe la sulfatogénèse et augmente la méthanogénèse. De la même façon que précédemment, cette concentration est fonction de la concentration de sulfate dans les sédiments.

Smith et Lug (1981) ont montré que l'addition de Molybdène à des sédiments marins ou lacustres inhibait la sulfatogénèse à toutes concentrations (de 0,2 à 200 mM). De même, pour une concentration de NaMoO<sub>4</sub> supérieure à 20 mM, la méthanogénèse était inhibée. La concentration de Molybdène idéale pour supprimer complètement la sulfatogénèse sans inhiber la méthanogénèse serait de 2 mM. Toutefois celle-ci dépend fortement de la concentration de sulfate dans le substrat, beaucoup plus forte pour les sédiments marins que pour les lacustres.

De façon à vérifier l'influence du Molybdène sur la méthanogénèse, des tests en flacon plasma ont été lancés sur le déchet de Mezières à différentes concentrations de Molybdène.

### **Lancement de tests**

<b>Echantillon</b>	<b>Expérience</b>	<b>Début</b>	<b>Fin</b>	<b>Durée</b>
Déchet de « Mezières-les-Cléry » = 33%	Plasma	24 octobre 2001	5 février 2002	104 jours

Trois flacons « plasma » d'une contenance de 500 ml ont été incubés en anaérobiose stricte à 55 °C avec 33% de déchet ajouté. Cette expérience a été lancée dans le but de vérifier l'activité des bactéries méthanogènes au sein de la masse du déchet. De même, elle devait servir de témoin aux expériences lancées en parallèle à différentes concentrations de molybdène sur le même échantillon.

<b>Echantillon</b>	<b>Expérience</b>	<b>Début</b>	<b>Fin</b>	<b>Durée</b>
Déchet de « Mezières-les-Cléry » = 33%	Plasma	14 novembre 2001	5 février 2002	83 jours

Six flacons « plasma » d'une contenance de 500 ml ont été incubés en anaérobiose stricte à 55 °C avec 33% de déchet ajouté. Trois concentrations de Molybdène ([Mo] = 0,02 mM, 0,2 mM et 2 mM) ont été testées. Pour chacune d'entre-elles, deux flacons ont été préparés.

### **Résultats**

Les résultats sont présentés en annexe 9 et 10. Il s'avère qu'aucune production de méthane n'a été observée dans chacune des deux expériences. Il est en effet probable que le déchet, stocké depuis trop longtemps dans les fûts, ne contienne plus de bactéries méthanogènes. A première vue, les flacons à 2 mM de molybdène ont produit du gaz beaucoup plus rapidement que pour les deux autres concentrations : après un jour d'expérience, un litre de gaz avait déjà été produit pour les flacons à 2 mM, alors que ce même volume a seulement été atteint 8 jours après pour une concentration à 0,02 mM. De plus, on observe que pour un même échantillon de déchet incubé dans les mêmes conditions expérimentales, le volume de gaz diffère (exemple des flacons à 0,02 mM). Cela souligne bien l'influence de l'hétérogénéité du substrat « déchet ».

#### 4.2.2. Ajout de Cobalt et Nickel

Le cobalt et le nickel sont nécessaires au bon déroulement de la méthanogénèse. En effet, ces deux métaux entrent dans la composition de beaucoup d'intermédiaires indispensables au métabolisme des bactéries méthanogènes (communication personnelle, T. Bouchez).

Murray *et al* (1981) ont démontré que l'addition de nickel et de cobalt dans un réacteur anaérobie avec cultures fixées en film, et spécialement par l'addition simultanée de ces deux éléments, stimule la conversion de l'acide acétique en méthane et en CO<sub>2</sub> par des méthanogènes. Les productions de gaz total et de méthane ont augmenté de 42 %, de plus grands volumes de déchets devraient être traités, et le temps de séjour dans le réacteur est raccourci. Des tests montrent que les performances du réacteur ont augmenté parce que l'addition d'éléments trace a permis le développement d'un film épais de méthanogènes.

L'ajout de Cobalt et de Nickel permet donc d'augmenter de manière significative la production de méthane et l'acétogénèse. Toutefois à très fortes doses, ils ont des effets négatifs. Les teneurs en Cobalt et en nickel utilisées ou recommandées dans la littérature varient de :

Pour le cobalt = 0,04 à 44 mg/L ;  
Pour le nickel = 0,01 à 16,72 mg/L.

Ces chiffres restent purement indicatifs car ils dépendent des paramètres opératoires tels que la nature du substrat.

Il est également prouvé (Schöneit *et al.*, 1979) qu'en l'absence de nickel, la croissance bactérienne (méthanobactéries thermoautotrophiques) est très ralentie. Une stimulation maximale a été observée avec une concentration en NiCl<sub>2</sub> de 1µM (soit une concentration de 0,059 mg/L de Ni). A cette concentration, les bactéries ont une croissance exponentielle.

#### 4.2.3. Ajout de BaCl<sub>2</sub>

Une autre méthode possible pour inhiber l'action des bactéries sulfatoréductrices est de faire précipiter les sulfates avant le test de biodégradation. Il s'agirait d'ajouter du BaCl<sub>2</sub> dans les tests, la concentration ajoutée étant fonction de celle initiale en sulfates, soit 1 mM de BaCl<sub>2</sub> pour 100 mg/l de sulfates.



## Conclusion

L'ensemble des tests réalisés au cours de l'année 2001 avait pour objectif de mettre au point les conditions expérimentales pour une biodégradation accélérée d'ordures ménagères. La difficulté rencontrée fut de dégrader le déchet par méthanogénèse de façon à se rapprocher le plus possible du contexte d'une décharge.

Plusieurs conclusions ont pu être tirées des tests réalisés :

- Limiter au maximum les entrées d'oxygène au sein du réacteur pour se placer en anaérobiose stricte ;
- Avoir une homogénéité afin d'augmenter les contacts entre les différents milieux ;
- Travailler sur du déchet frais, peu riche en sulfates. Les trois déchets d'origine et de nature différentes soulignent bien l'importance de la nature du substrat qui influe à la fois sur la flore bactérienne et sur la méthanogénèse ;
- Travailler à 55°C, sans inoculum ajouté, à pH neutre, à milieu tampon phosphate ;
- Ajouter des nutriments et des oligo-éléments ;
- Agiter manuellement le réacteur ;
- Analyser le gaz après prélèvement à la seringue (60 ml) dans le réacteur ;

La dernière expérience « Réacteur » réalisée sur le déchet de Mezières-les-Cléry s'est révélée positive à la fois pour le broyage du déchet (réalisé sans tri préalable) et pour sa production de méthane. Toutefois, la durée de l'expérience restant élevée, il serait désormais intéressant de poursuivre l'ajustement des conditions expérimentales pour réduire le temps précédent la phase méthanogène. Les recherches déjà débutées sur l'inhibition de l'action des bactéries sulfatoréductrices sont à approfondir. Il s'agirait de poursuivre les expériences avec ajout de Molybdène, ainsi que d'effectuer de nouveaux essais avec ajout de nickel, de Cobalt et/ou de BaCl<sub>2</sub>.

Par ailleurs, compte tenu de la perte considérable de la masse de déchet après sa biodégradation, un test à échelle plus grande (container de 20 litres par exemple) devra être prévu, de façon à avoir suffisamment de résidus pour la réalisation du test de percolation ascendante (mesure du potentiel polluant résiduel).

De la même façon, la plupart des tests de biodégradation accélérée décrits dans la bibliographie sont basés sur une masse de substrat beaucoup plus faible (de l'ordre du gramme). Le test mis en place a été conçu pour un réacteur de 5 litres. Afin d'optimiser la biodégradation accélérée du déchet, c'est à dire de diminuer le temps de latence avant la phase de méthanisation, une augmentation du taux d'humidité et par conséquent du volume des milieux utilisés (solutions A et B et solution d'oligo-éléments), impliquerait également de travailler à plus grande échelle.



## Références bibliographiques

- Belevi, H., Baccini, P. (1989). Long-term behaviour of municipal solid waste landfills. *Waste Management & Research*, 7 :43-56.
- Bichet-Hebe I. (1998). Caractérisation microbiologique et physico-chimique de déchets ménagers en centre d'enfouissement technique - Analyse taxonomique de la flore cellulotytique, étude fluorimétrique de la dégradation de la cellulose. *Thèse de l'Université d'Angers*, 192 p.
- Bogner J. E. (1990). Controlled study of landfill biodegradation rates using modifying BMP assays. *Waste Management and Research*, 8, 329-352
- Chen H., Ecke H., Kylefors K., Bergman A., Lagerkvist A. (1995). Biochemical methane potential assays of solid waste samples *Fifth International Landfill Symposium (Sardinia, Italy; 2-6 October 1995)*, 5, 615-627
- Daumas S., Magot M., Crolet J.L. Crolet (1993). Measurement of the net production of acidity by a sulphate-reducing bacterium : experimental checking of theoretical models of microbially influenced corrosion. *Res. Microbiol*, 144, 327-332
- Daumas S. La fermentation méthanique, le biogaz et ses applications, 4 p.
- Ehrig H.J. (1991). Prediction of gas production from laboratory scale tests. *Third International Landfill Symposium (Sardinia, Italy; 14-18 October 1991)* 3, 87-114
- Harries C.R., Cross C. J., Smith R. (2001). Development of a biochemical methane potential (BMP) test and application to testing of municipal solid waste samples. *Eighth International waste Management and Landfill Symposium (Sardinia, Italy; 1-5 October 2001)*, 8, 580-588
- Heerenklage J., Stegmann R. (2001). Comparison of test Systems for the determination of gas potential from waste. *Eighth International waste Management and Landfill Symposium (Sardinia, Italy; 1-5 October 2001)*, 8, 564-570
- Lasneret J.P., Mouton C. (1981). La production et la récupération du méthane dans les décharges d'ordures ménagères. *Association Technique de l'industrie du gaz en France*, 21 p.
- Murray W.D., Van Den Berg L. (1981). Effects of nickel, cobalt and molybdenum on performance of methanogenic fixed-film reactors. *Appl. Environ Microbiol*, 42, 502-505
- Owans J.M., Chynoweth D. P. (1993). Biochemical methane potential of municipal solid waste (MSW) components. *Wat. Sci. Tech.* 27, 1-14

- Pohland F.G., Kim J.C. (1999). In situ anaérobic treatment of leachate in landfill bioreactors. *Wat. Sci. Tech.* **40**, 203-210
- Pohland F.G., Kim J.C. (2000). Microbially mediated attenuation potential of landfill bioreactor systems. *Wat. Sci. Tech.* **41**, 247-254
- Rintala J.A., Kärvinen T. (1996). Full-scale mesophilic anaerobic co-digestion of municipal solid waste and sewage sludge methane production characteristic *Waste Management and Research*, **14** , 163-170
- Scholten J.C.M., Conrad R., Stams A. J.M. (2000). Effect of 2-bromo-ethane sulfonate, molybdate and chloroform on acetate consumption by methanogenic and sulfate-reducing populations in freshwater sediment. *FEMS Microbiol. Ecol.* **32**, 35-42
- Schönheit P., Moll J., Thauer R.K., 1979. Nickel, Cobalt, and Molybdenum Requirement for growth of *Methanobacterium thermoautotrophicum*. *Arch. Microbiol.*, **123**, 105-107
- Smith R. L., Klug M. (1981). Electron Donors Utilized by Sulfate-Reducing Bacteria in Eutrophic Lake Sediments *Appl. Environ Microbio*, **42**, 116-121
- Sorensen J., Christensen D., Jorgensen B.B. (1981). Volatile Fatty Acids and Hydrogen as Substrates for Sulfate-Reducing Bacteria in Anaerobic Marine Sediment. *Appl. Environ Microbio.*, **42**, 5-11
- Thomas S., Didier B. (1994). Etude des risques liés au biogaz sur le C.E.T. de la vallée de Tougas. *Rapport FD Conseil*, 94 p.

## ANNEXE 1

### **Résultats des analyses réalisées sur le déchet de Mezières-les-Cléry (déchet brut et lixiviat)**

Dosage des 34 éléments (MO 111) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, MnO, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Y, Zr, Zn ;

Dosage des 35 éléments traces du lixiviat (jus issu du test de lixiviation) (MO108) : Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ge, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr).



PROMMO – Promotion de la dégradation de déchets ménagers -

Le 29-NOV-01

BRGM ANALYSE

Etude H7058F

	Unité	Identification		i
		Labo Client	PROMMO No3-22/10/01	
Azote total Kjeldhal	%	LDI	0.01	0.26
Carbone organique	%	LDI	0.05	21.6
Carbone total	%	LDI	0.01	22.3
Humidité à 105°C	%	LDI	0.05	27.6
Perte de masse à 40°C	%	LDI	0.05	24.8
Soufre total	%	LDI	0.01	0.78
Sulfates	%	LDI	0.2	2.27
Silica	%	LDI	1.	34.7
Alumine	%	LDI	1.	4.0
Fer total exprimé en Fe2O3	%	LDI	1.	1.6
Oxyde de Calcium	%	LDI	1.	7.3
Oxyde de Magnésium	%	LDI	1.	< 1.0
Oxyde de Potassium	%	LDI	0.5	1.40
Oxyde de Manganèse	%	LDI	0.01	0.03
Oxyde de Titane	%	LDI	0.01	0.24
Phosphore total en P2O5	g/t	LDI	100.	6208.
Lithium	g/t	LDI	10.	15.
Béryllium	g/t	LDI	2.	< 2.
Bore	g/t	LDI	10.	57.
Vanadium	g/t	LDI	10.	13.
Chrome	g/t	LDI	10.	63.

Dosage des 34 éléments (MO111) : déchet brut

Promotion de la dégradation de déchets ménagers

Le 29-NOV-01

BRGM ANALYSE

Etude H7058F

	Unité	Identification			
		Labo	Client		
Cobalt	g/t	LDI	5.	<	5.
Nickel	g/t	LDI	10.		20.
Cuivre	g/t	LDI	5.		390.
Zinc	g/t	LDI	5.		541.
Arsenic	g/t	LDI	20.	<	20.
Strontium	g/t	LDI	5.		282.
Yttrium	g/t	LDI	20.	<	20.
Niobium	g/t	LDI	20.	<	20.
Molybdène	g/t	LDI	5.	<	5.
Argent	g/t	LDI	0.2	<	0.2
Cadmium	g/t	LDI	2.	<	2.
Etain	g/t	LDI	10.		38.
Antimoine	g/t	LDI	10.	<	10.
Baryum	g/t	LDI	10.		548.
Lanthane	g/t	LDI	20.	<	20.
Cérium	g/t	LDI	10.		14.
Tungstène	g/t	LDI	10.	<	10.
Plomb	g/t	LDI	10.		250.
Bismuth	g/t	LDI	10.	<	10.
Zirconium	g/t	LDI	20.		88.
Perte de masse à 450°C	%	LDI	0.05		37.66

Le 30-NOV-01

BRGM ANALYSE

Etude H7058E

	Unité	LDI	Identification	
			Labo Client	1 PROMMO No3- 22/10/01
Argent	mg/Kg	0.8	<	0.8
Aluminium	mg/Kg	5.		41.7
Arsenic	mg/Kg	2.	<	1.5
Bore	mg/Kg	3.		10.6
Baryum	mg/Kg	0.8		1.5
Béryllium	mg/Kg	0.8	<	0.8
Bismuth	mg/Kg	2.	<	1.5
Cadmium	mg/Kg	0.3	<	0.3
Cérium	mg/Kg	0.8	<	0.8
Cobalt	mg/Kg	0.3		0.9
Chrome	mg/Kg	0.8		2.7
Césium	mg/Kg	0.8	<	0.8
Cuivre	mg/Kg	0.3		49.3
Fer	mg/Kg	3.		57.0
Germanium	mg/Kg	0.8	<	0.8
Lanthane	mg/Kg	2.	<	1.5
Lithium	mg/Kg	2.	<	1.5
Manganèse	mg/Kg	0.8		53.0
Molybdène	mg/Kg	2.	<	1.5
Niobium	mg/Kg	2.	<	1.5
Nickel	mg/Kg	0.8		7.0

Dosage des 35 éléments traces (MO108) : lixiviat

Promotion de la dégradation de déchets ménagers

Le 30-NOV-01

BRGM ANALYSE

Etude H7058E

	Unité	Identification			
		Labo Client	1		
Plomb	mg/Kg LDI	0.3			1.1
Rubidium	mg/Kg LDI	0.8			0.9
Antimoine	mg/Kg LDI	0.8	<		0.8
Sélénium	mg/Kg LDI	2.	<		1.5
Etain	mg/Kg LDI	2.	<		1.5
Strontium	mg/Kg LDI	2.			49.5
Titane	mg/Kg LDI	2.			3.8
Vanadium	mg/Kg LDI	2.	<		1.5
Tungstène	mg/Kg LDI	3.	<		3.0
Yttrium	mg/Kg LDI	2.	<		1.5
Zinc	mg/Kg LDI	0.8			72.2
Zirconium	mg/kg LDI	2.	<		1.5
Demande Chimique Oxygène	mg/Kg LDI	900.			80585.
Demande Biochim. Oxygène	mg/Kg LDI	150.			41090.
Tantale	mg/kg LDI	1.	<		1.
Uranium	mg/kg LDI	1.	<		1.

LDI : Limite Inférieure de dosabilité

## ANNEXE 2

### **Composition des milieux utilisés**



**Le milieu de base est composé d'une solution A et d'une solution B.**

**Solution A :**

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2,70 g
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	3,50 g
$(\text{NH}_4)_2\text{Cl}$	5,30 g
Glucose	5,00 g
Solution d'oligo-éléments	1 ml
Eau déminéralisée	500 ml

**Solution B**

$\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	1,00 g
$\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$	0,75 g
$\text{FeCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	0,20 g
Eau déminéralisée	500 ml

**Solution d'oligo-éléments**

HCl en solution à 25%	6,5 ml
$\text{FeCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	1,5 g
$\text{H}_3\text{BO}_3$	60 mg
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	117 mg
$\text{CoCl}_2, 6 \text{H}_2\text{O}$	25 mg
$\text{ZnCl}_2$	70 mg
$\text{NiCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	25 mg
$\text{CuCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$	15 mg
$\text{NaMoO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$	25 mg
Eau déminéralisée	1000 ml

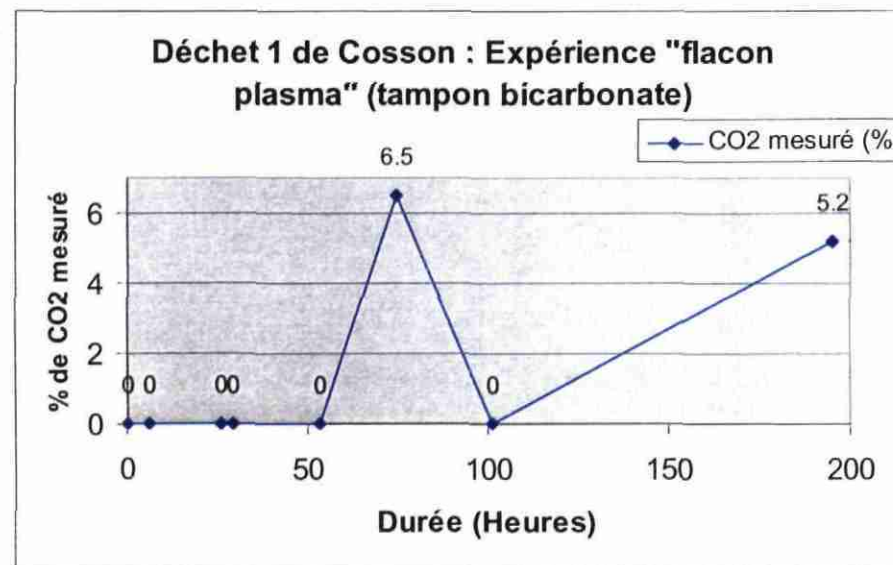
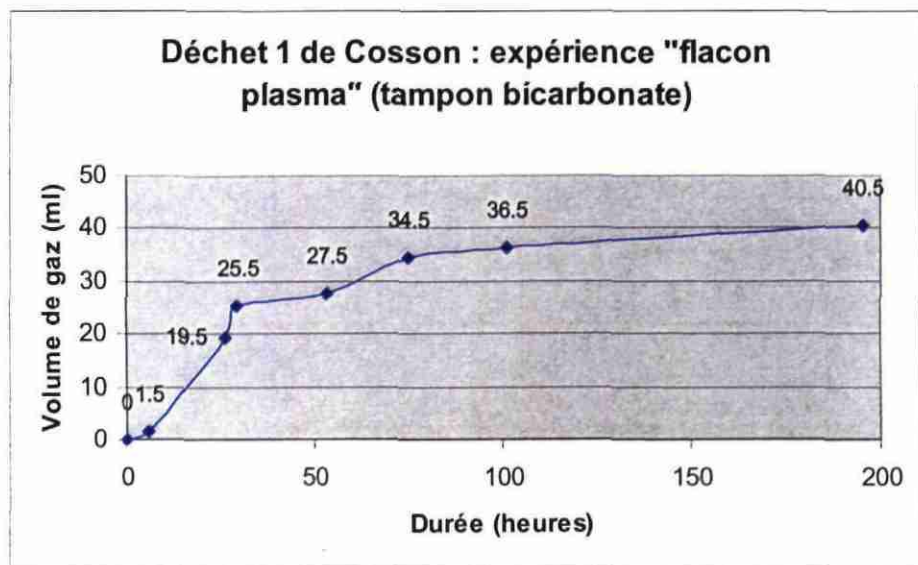


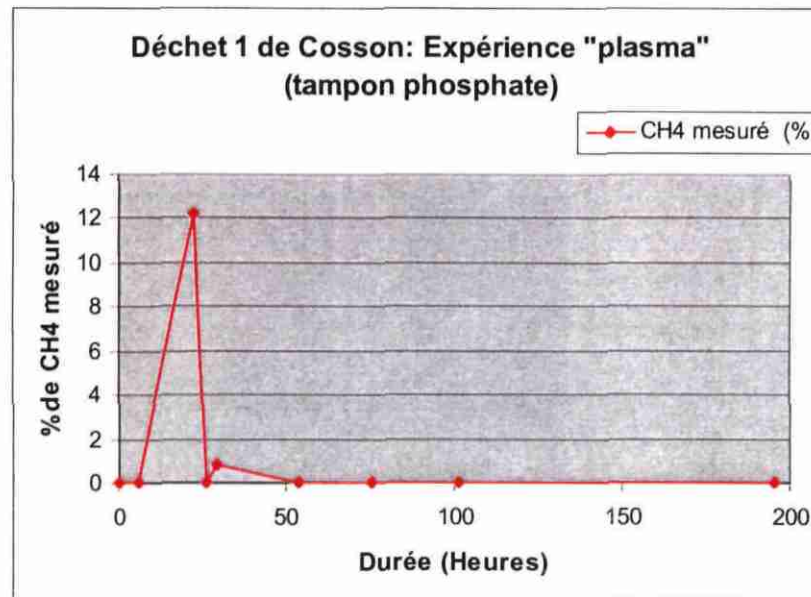
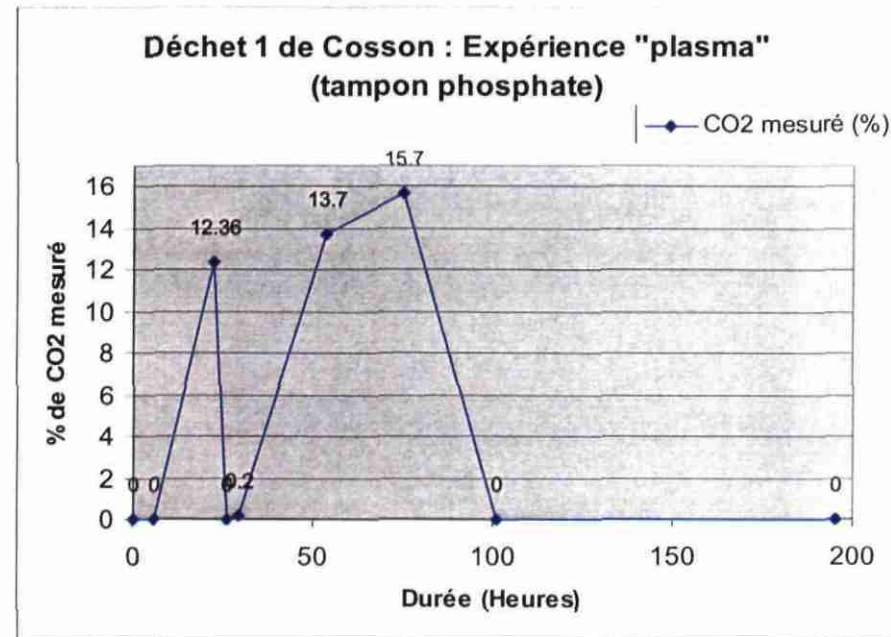
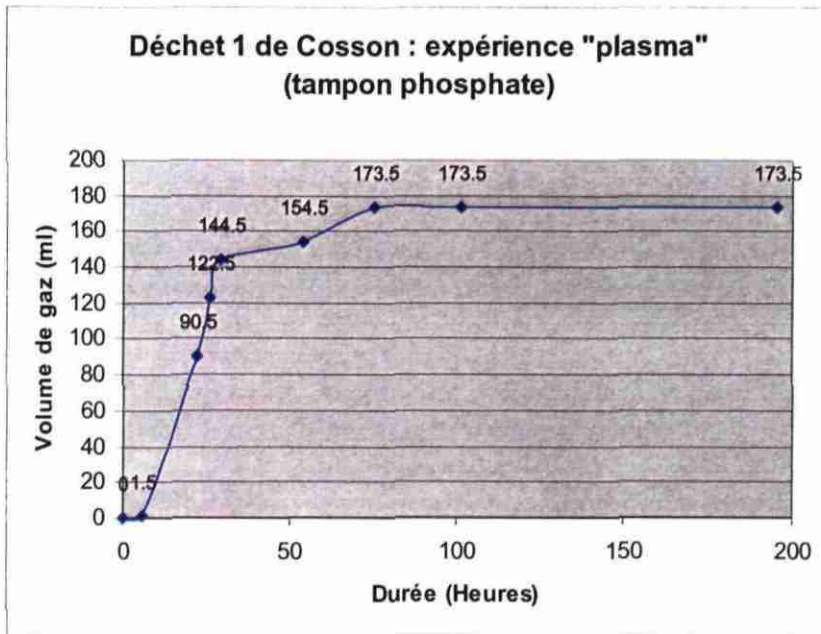
## **ANNEXE 3**

### **Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet 1 de Cosson**

Tampon bicarbonate  
Tampon phosphate





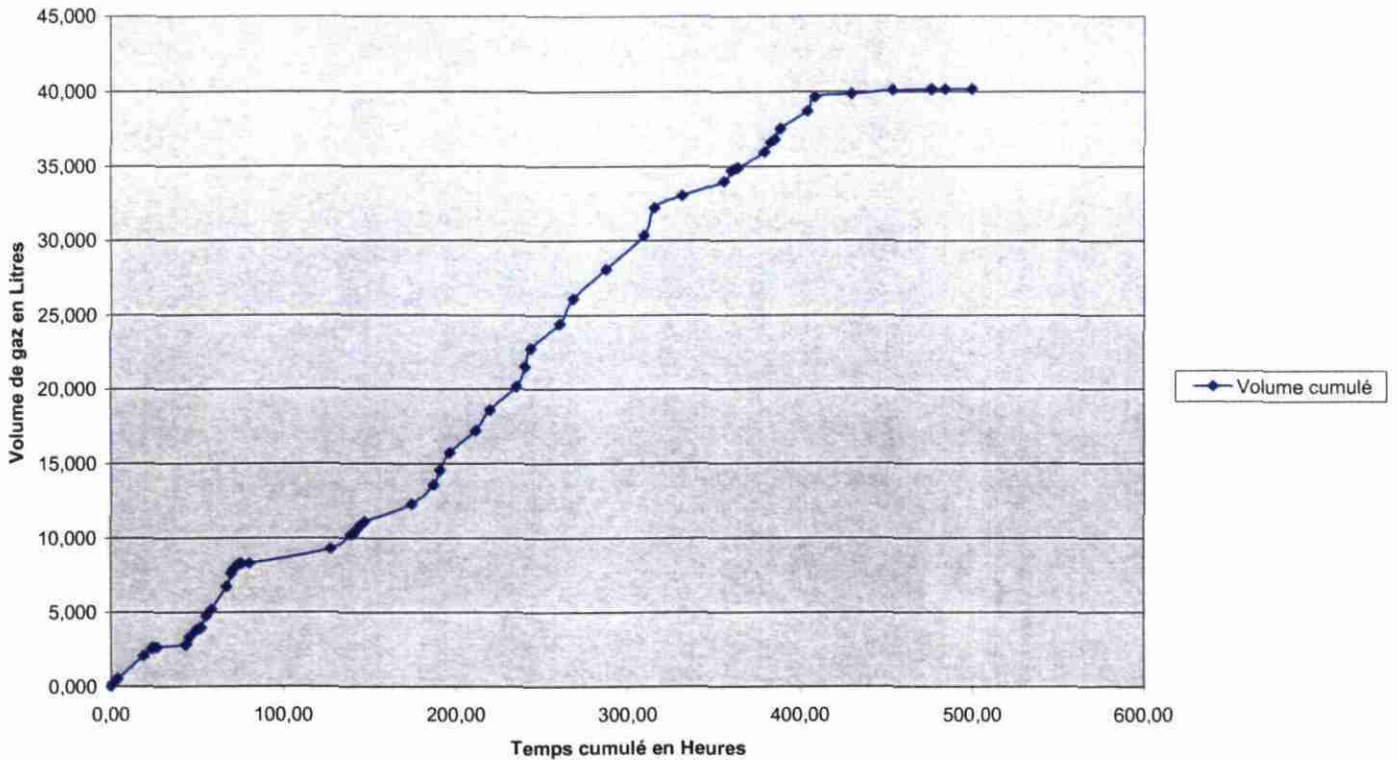


## **ANNEXE 4**

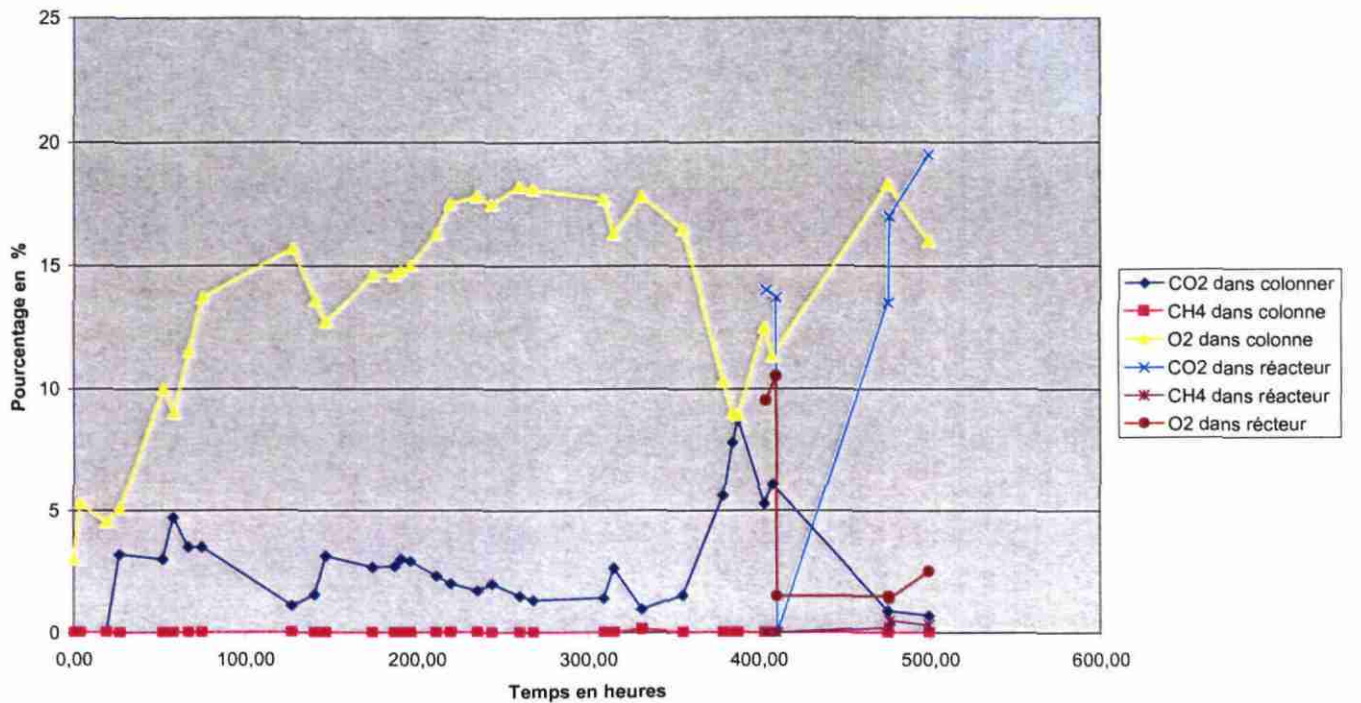
### **Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet 1 de Cosson**



Déchet 1 de Cosson : Expérience "Réacteur"  
Volume cumulé de gaz produit



Déchet 1 de Cosson : Expérience "Réacteur"  
Composition du gaz produit

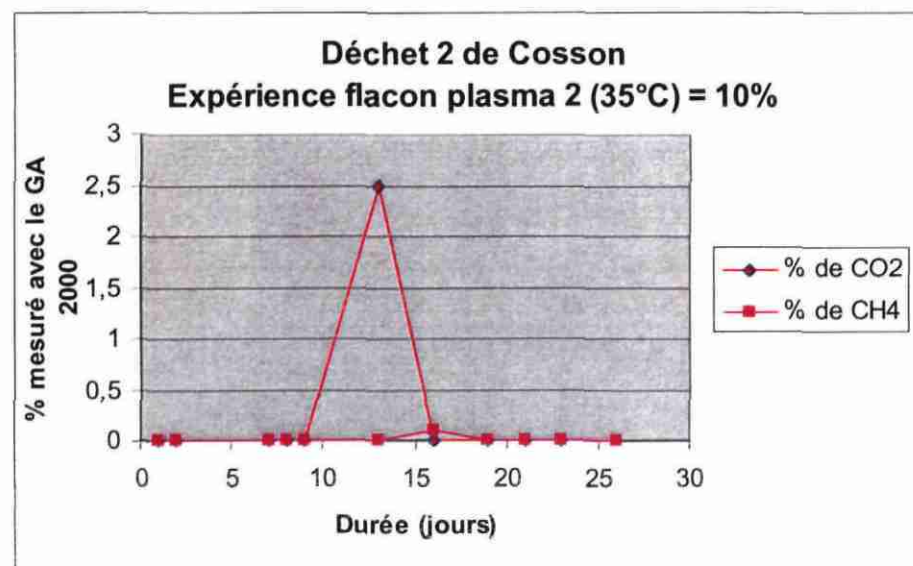
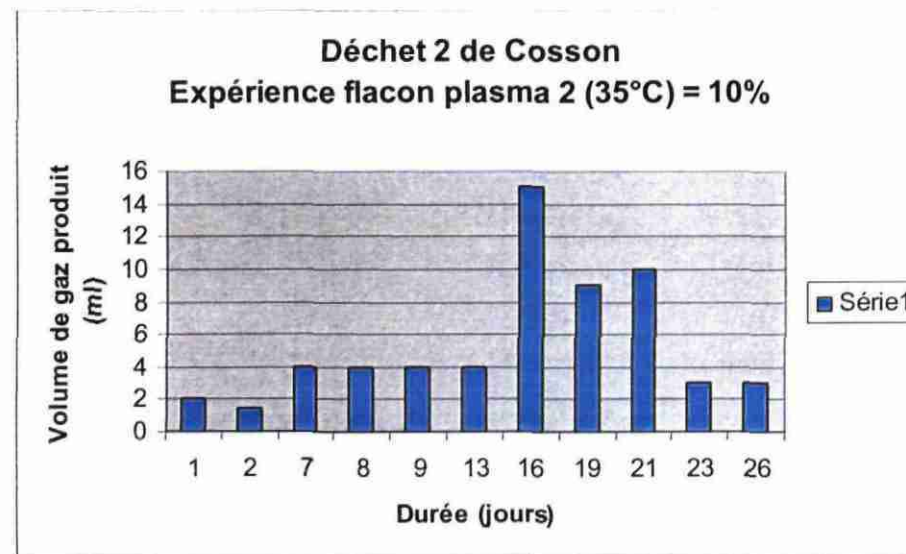
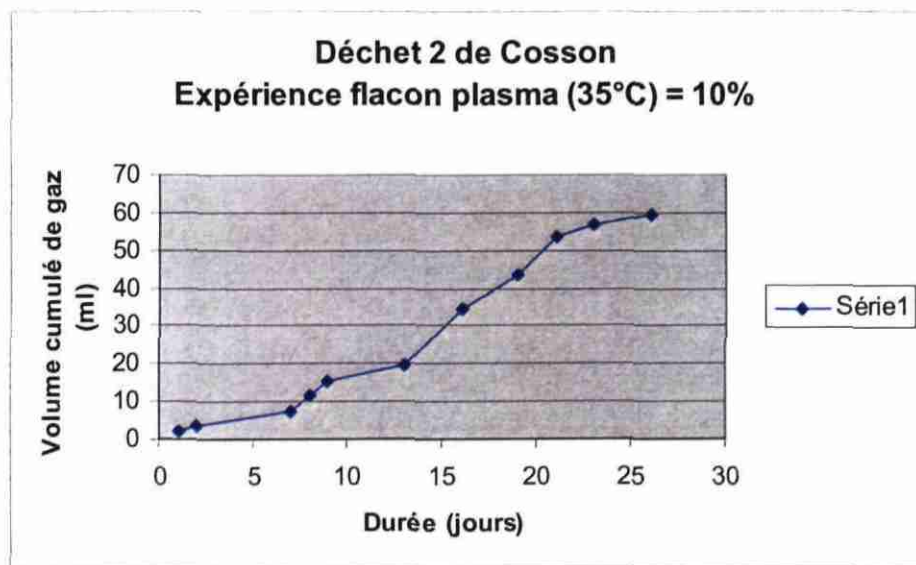


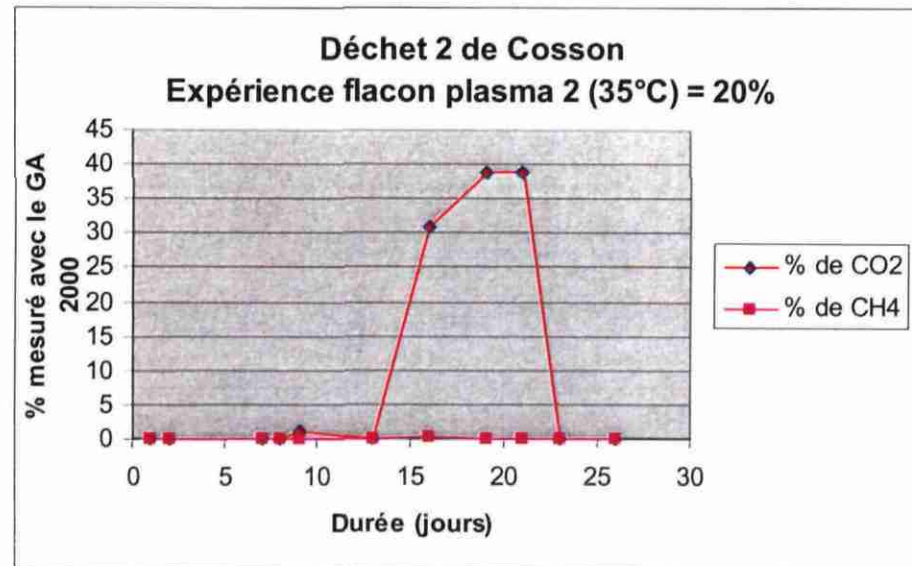
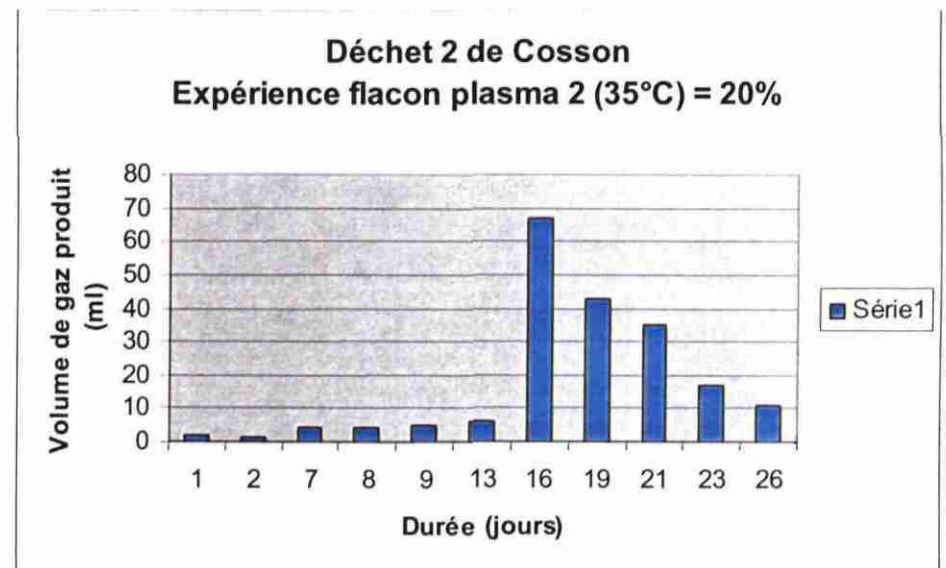
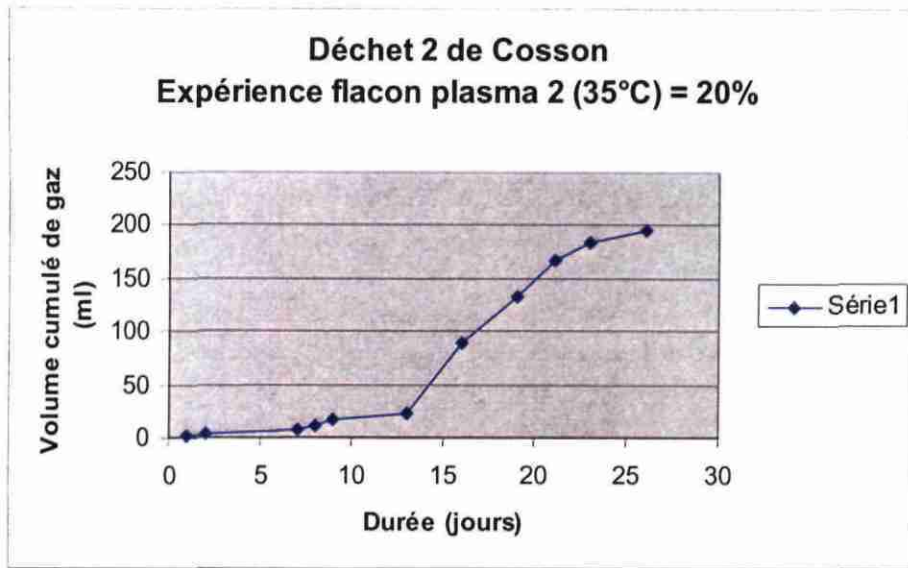


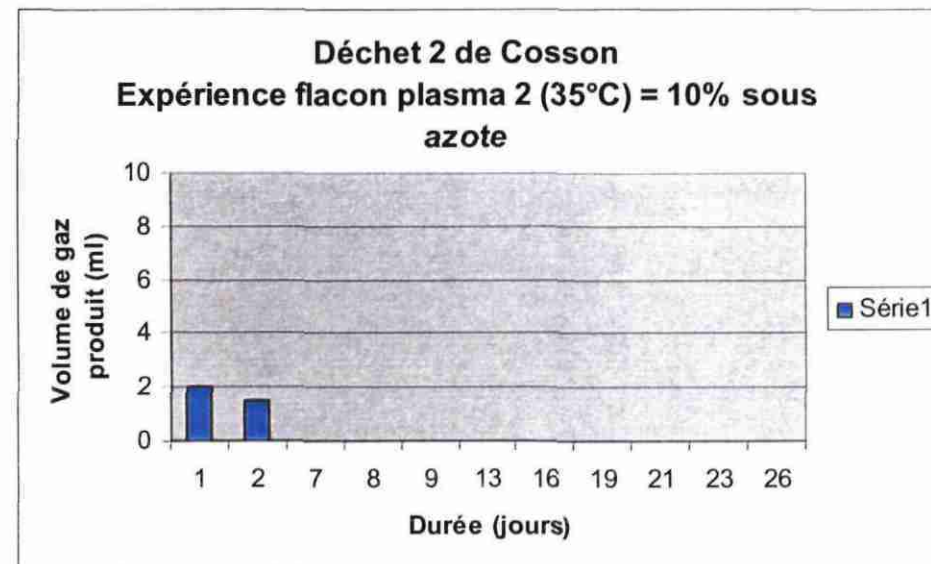
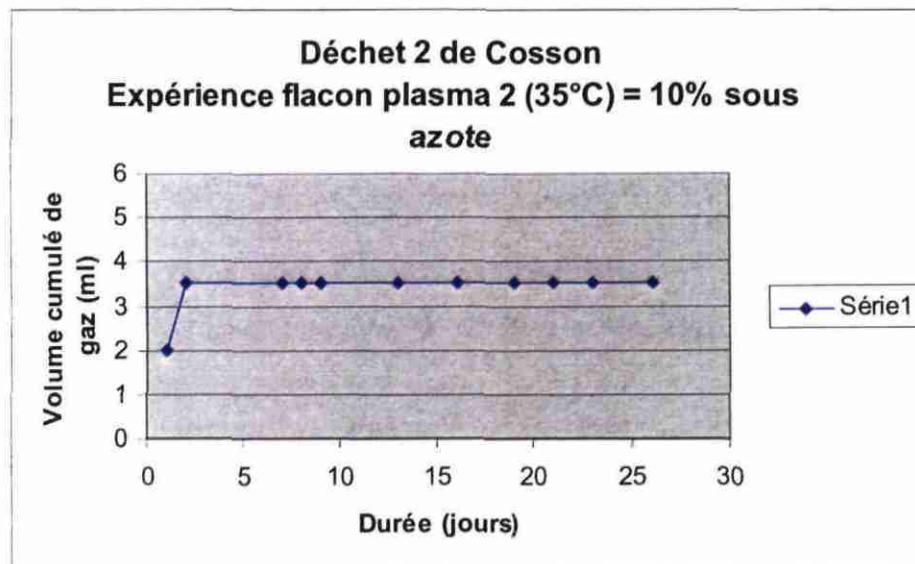
## **ANNEXE 5**

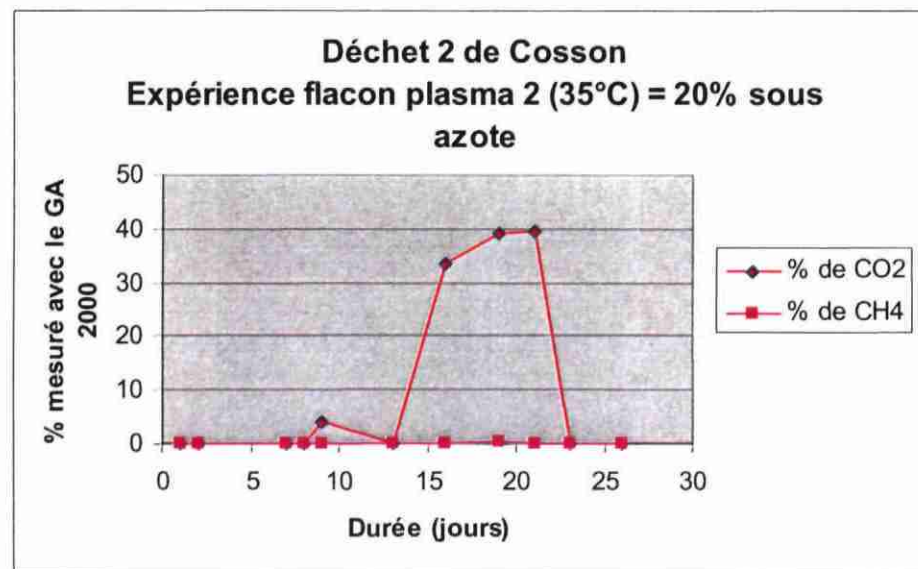
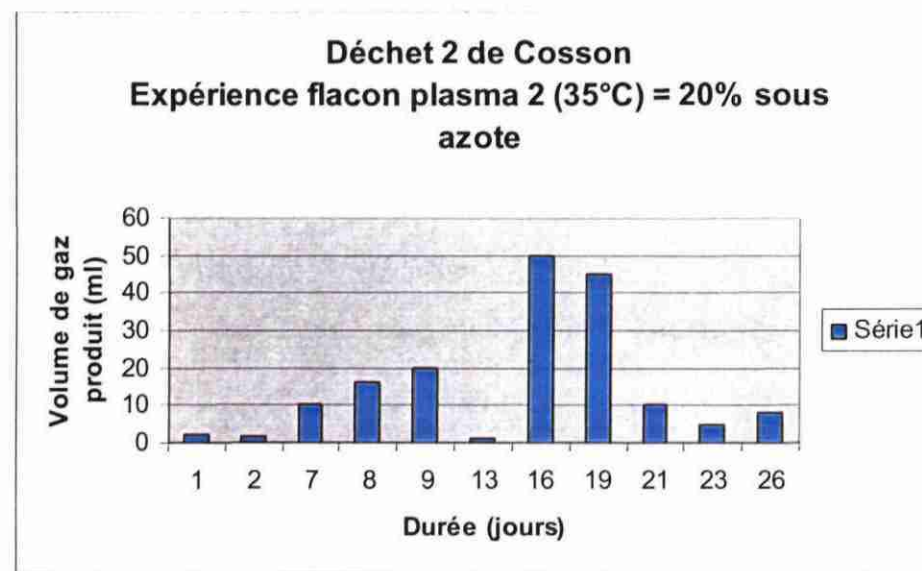
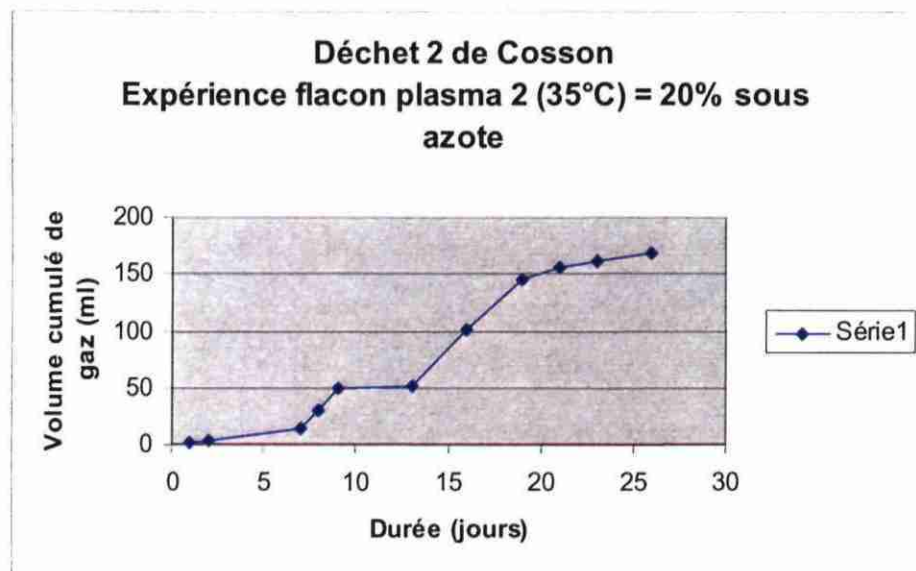
### **Résultats de l'expérience à « flacon plasma » : déchet 2 de Cosson (10 et 20%)**







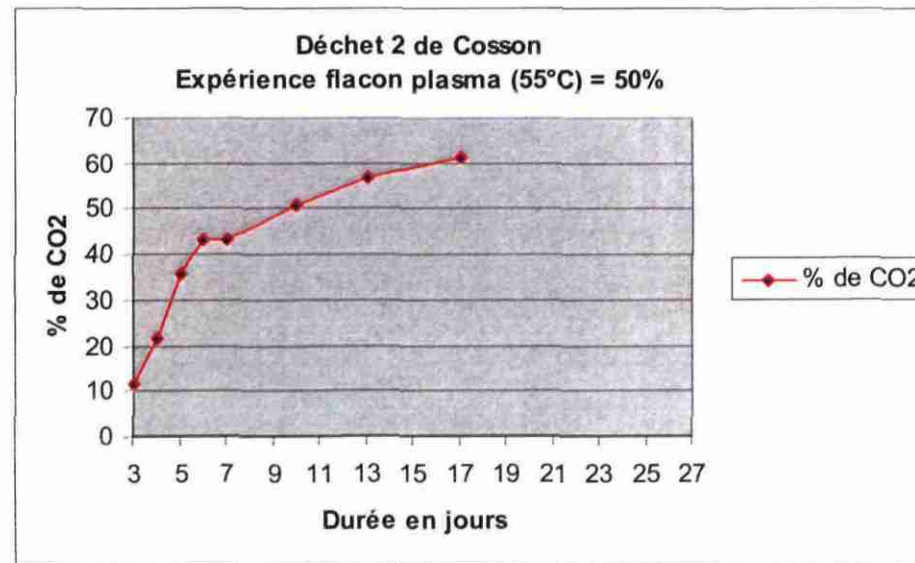
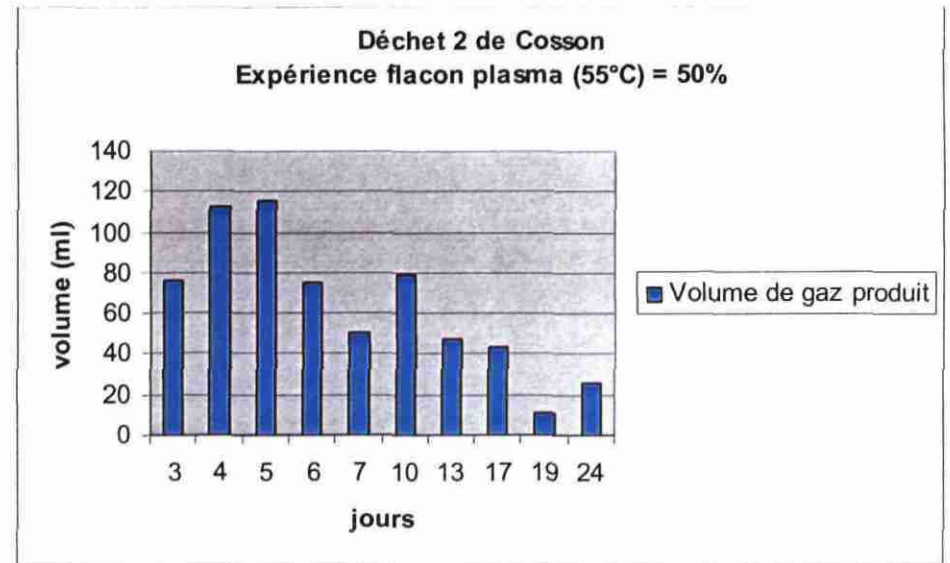
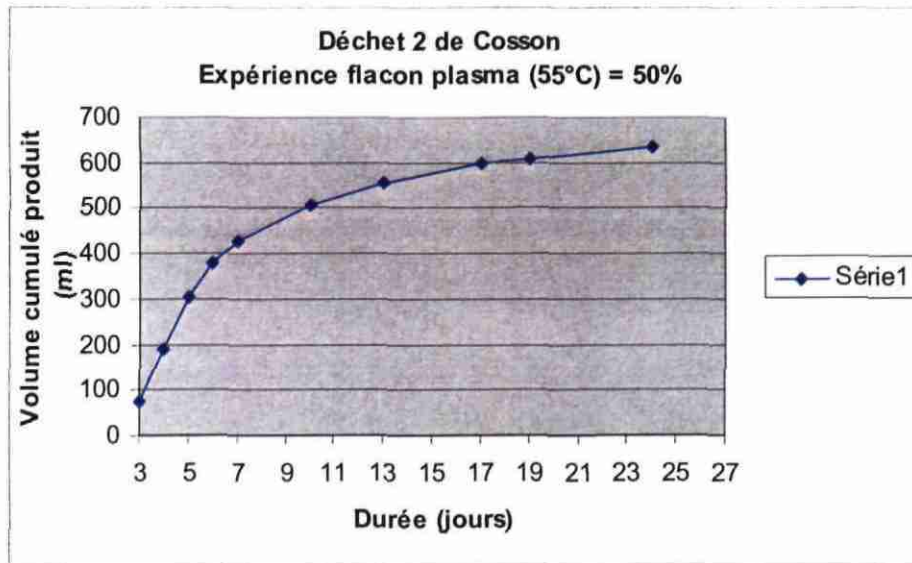


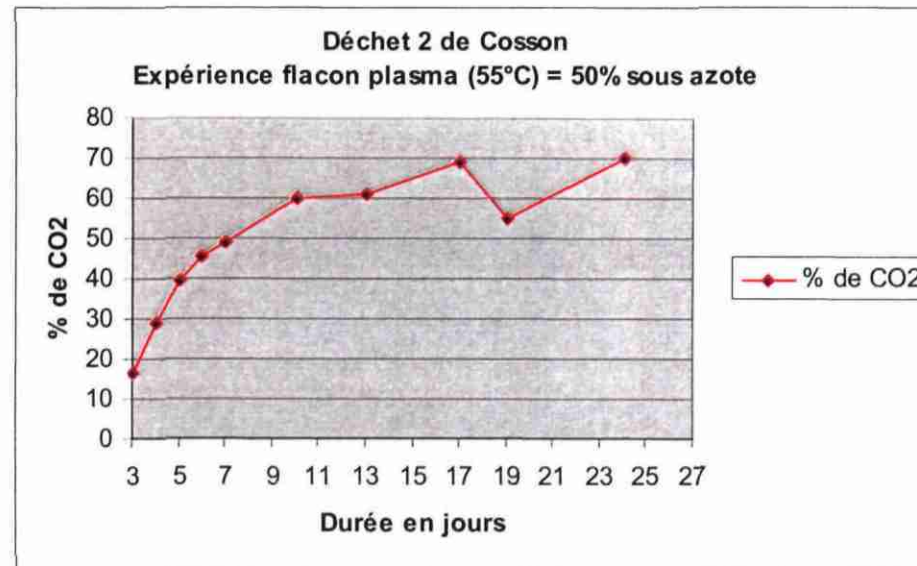
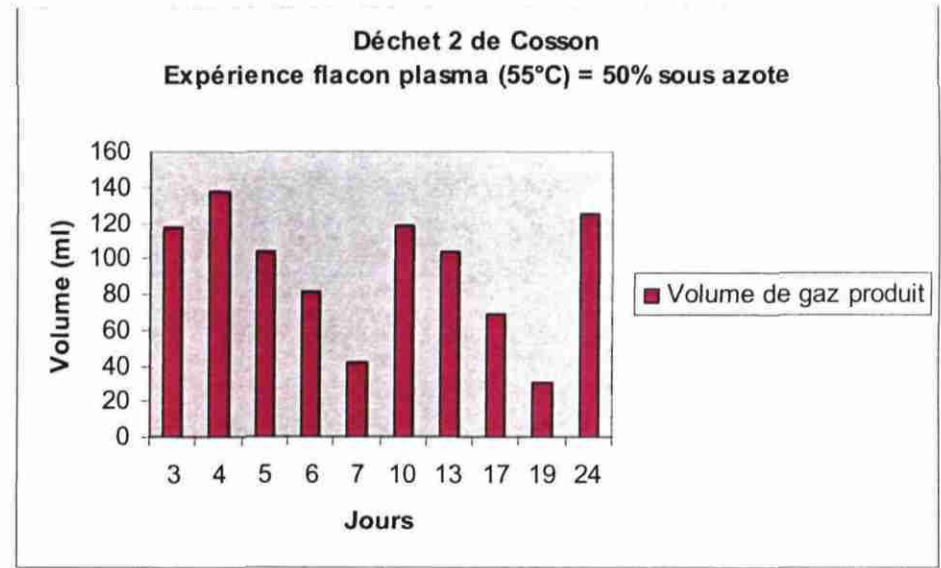
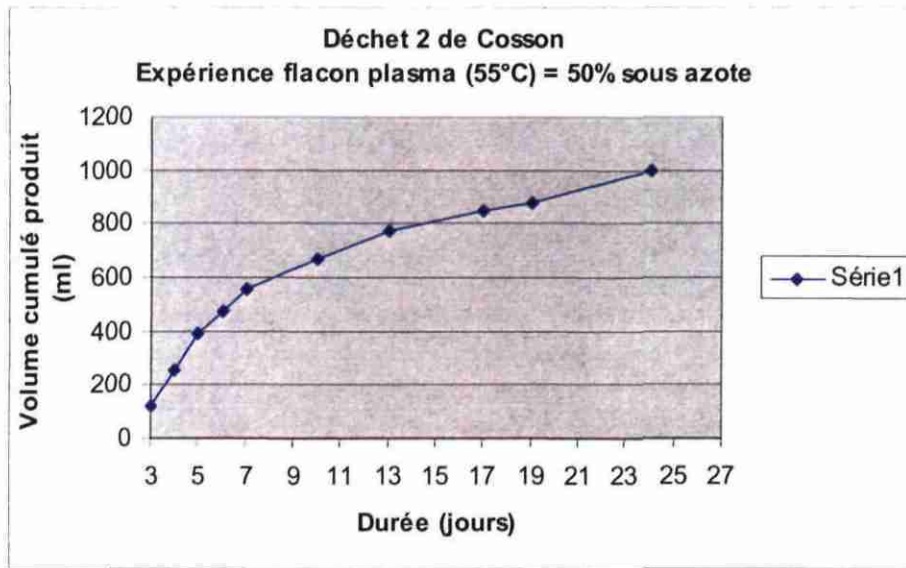


## **ANNEXE 6**

### **Résultats de l'expérience à « flacon plasma » : déchet 2 de Cosson (50%)**





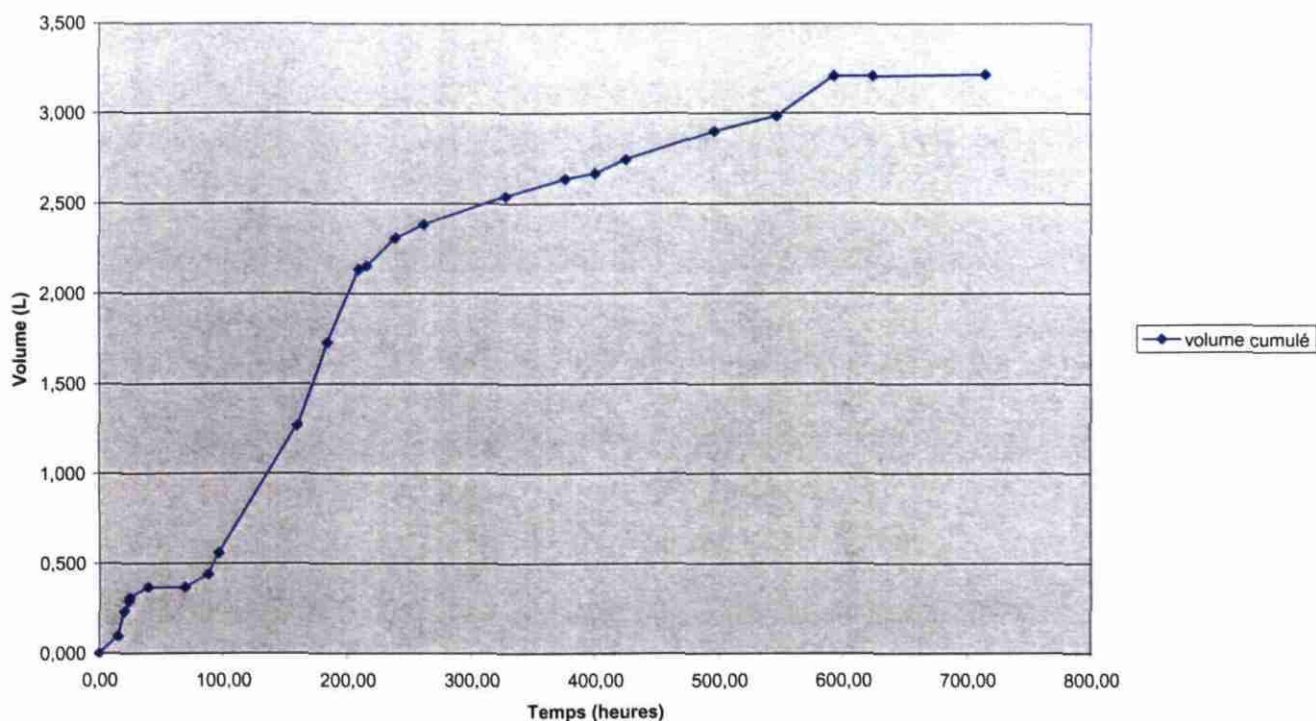


## **ANNEXE 7**

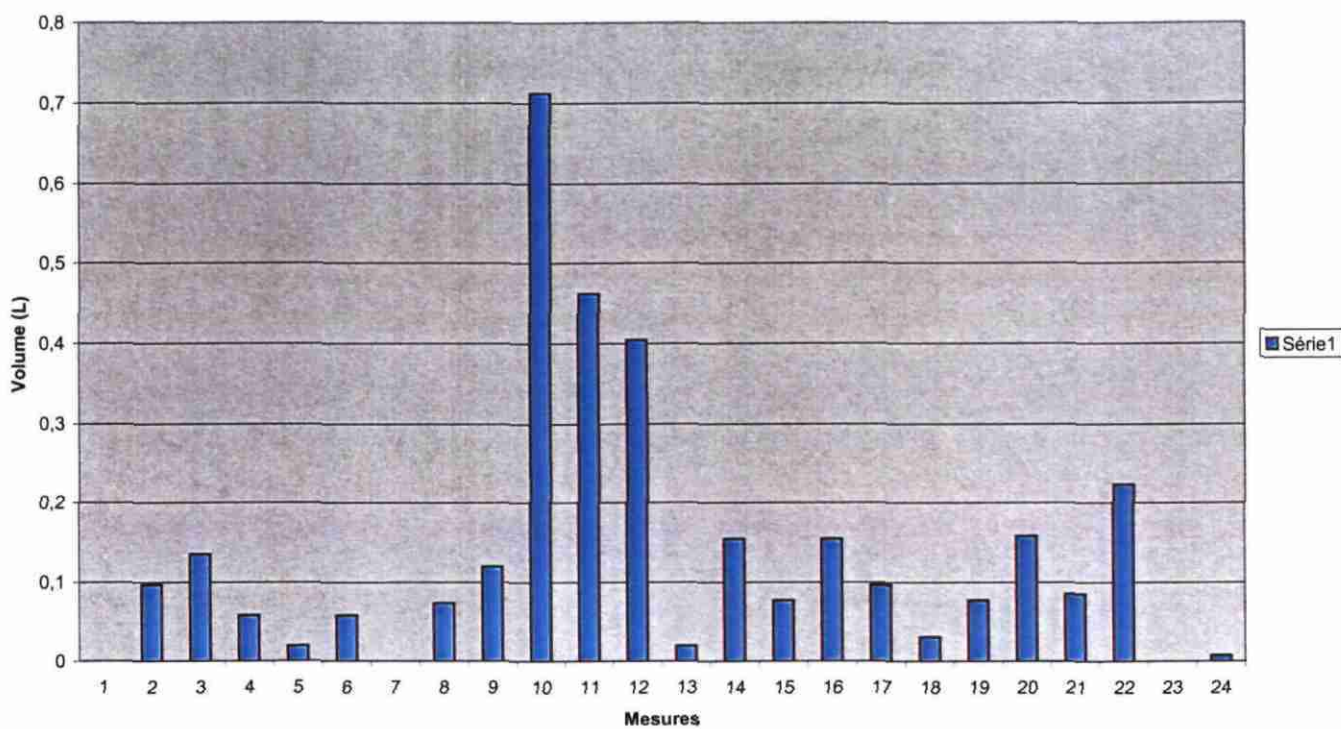
### **Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet 2 de Cosson**



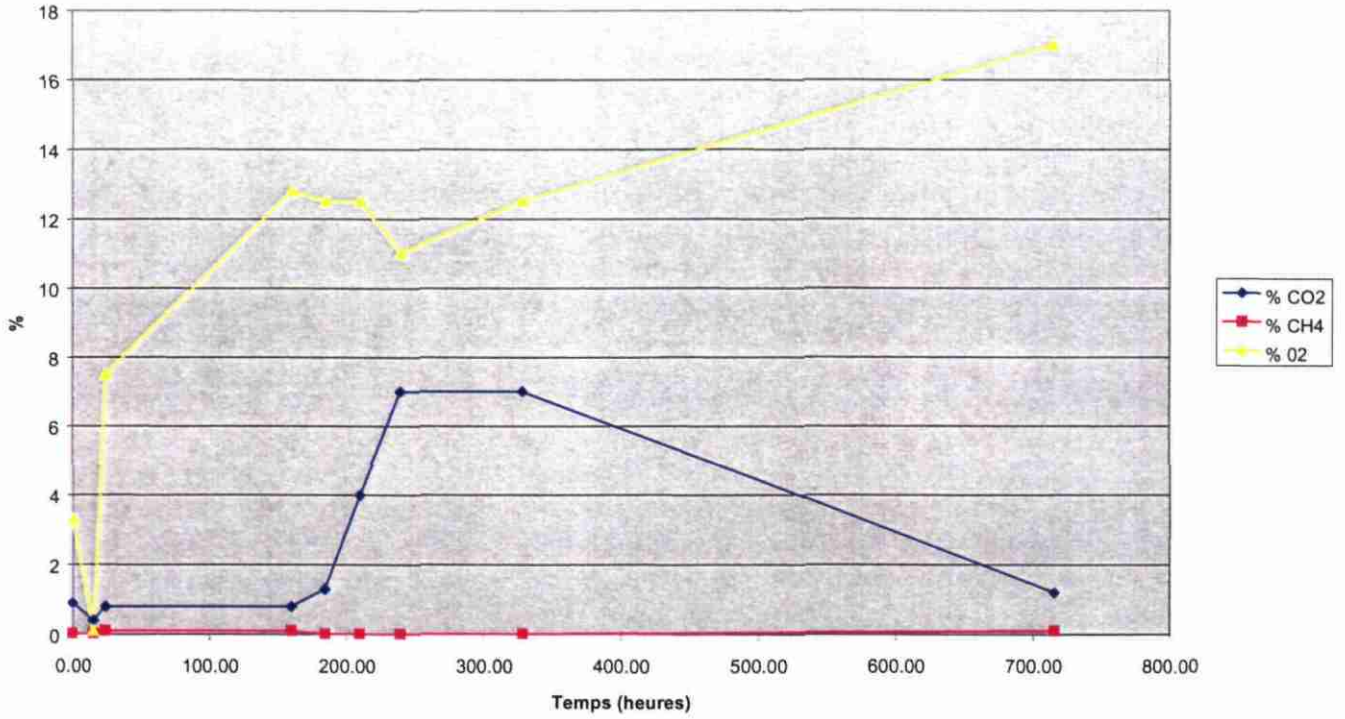
Déchet 2 de Cosson : Expérience "Réacteur"



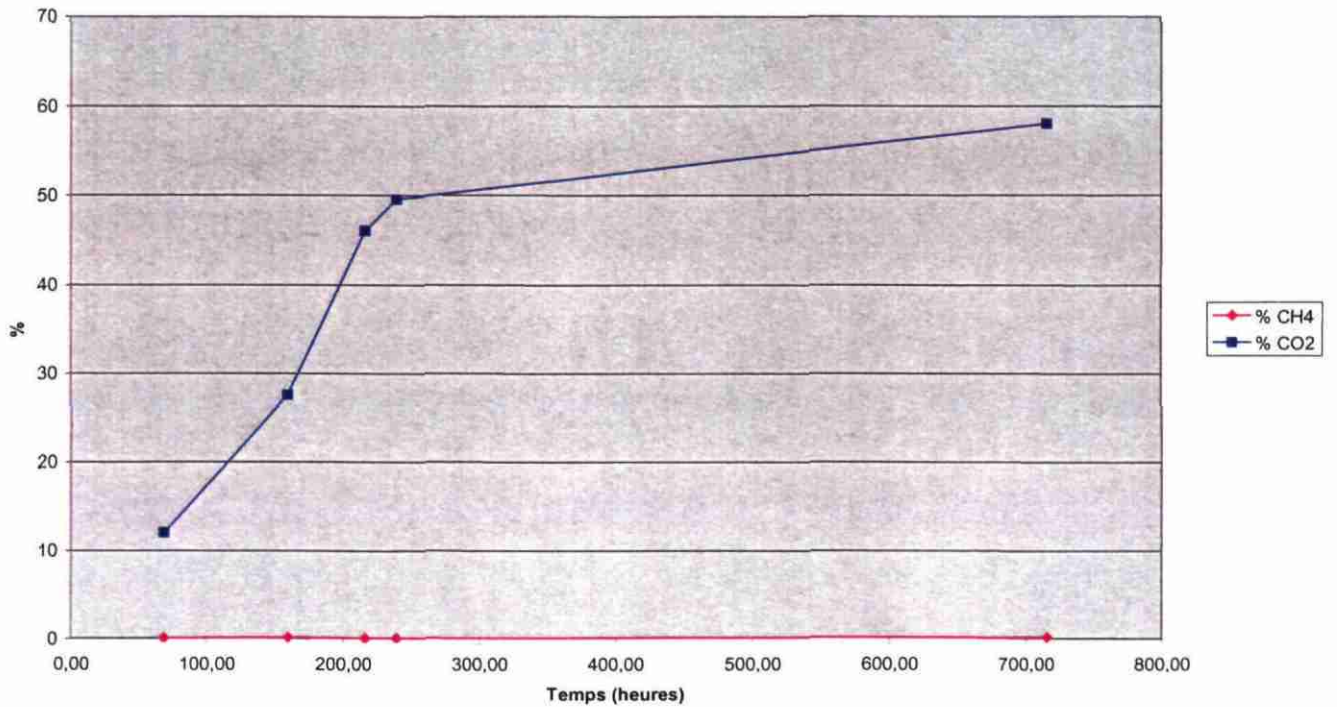
Déchet 2 de Cosson : Expérience "Réacteur"



Déchets 2 de Cosson : Expérience "Réacteur" (composition dans la cloche)



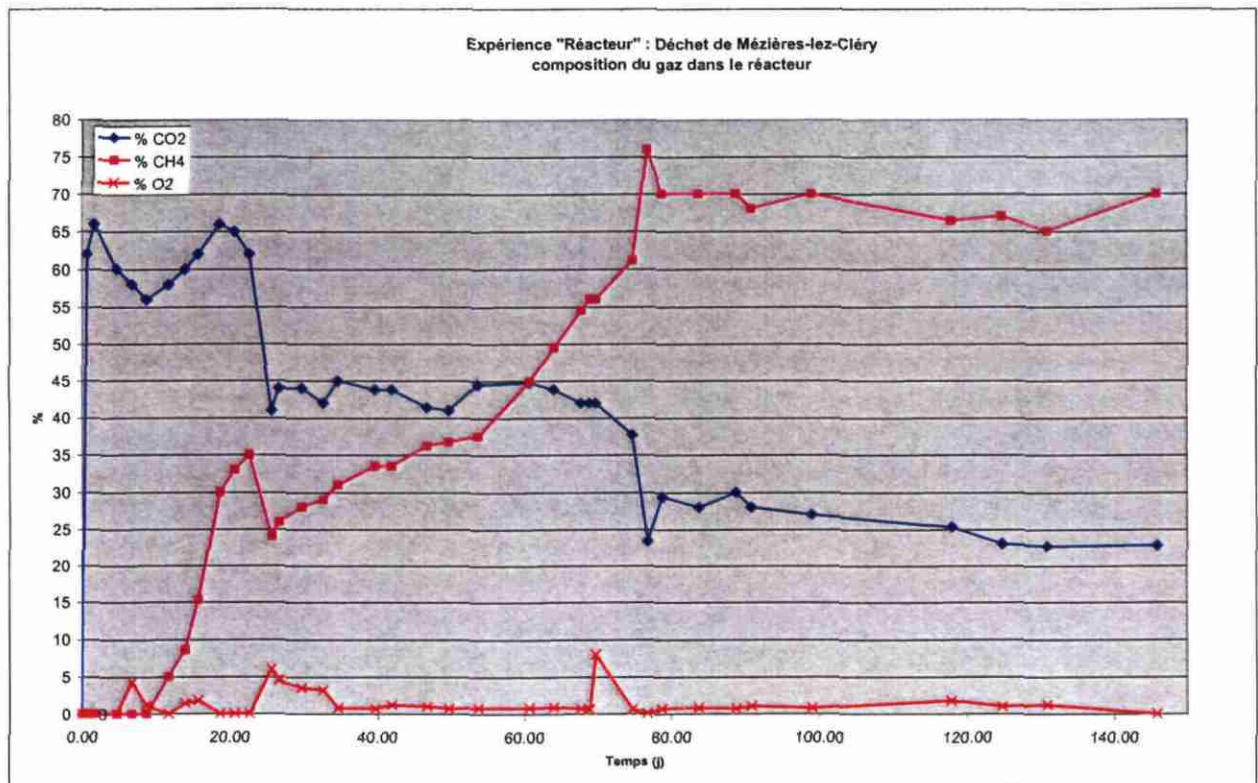
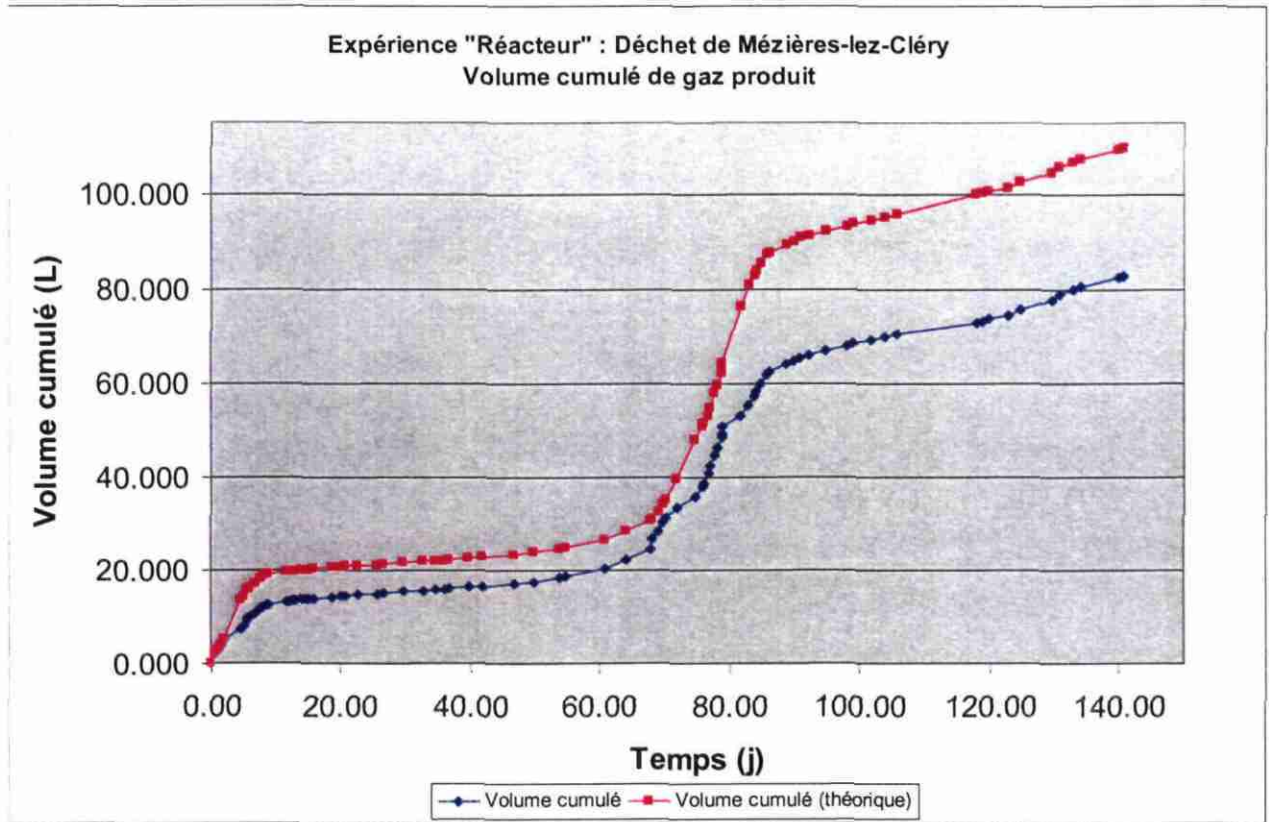
Déchets 2 de Cosson : Expérience "Réacteur" (composition dans réacteur)



## ANNEXE 8

### **Résultats de l'expérience « Réacteur » : déchet de Mezières-les-Cléry**



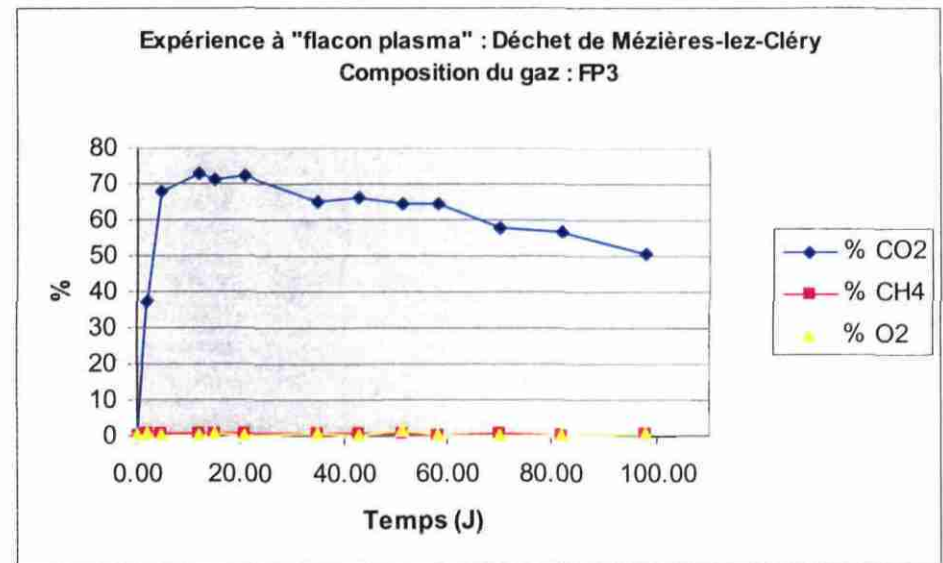
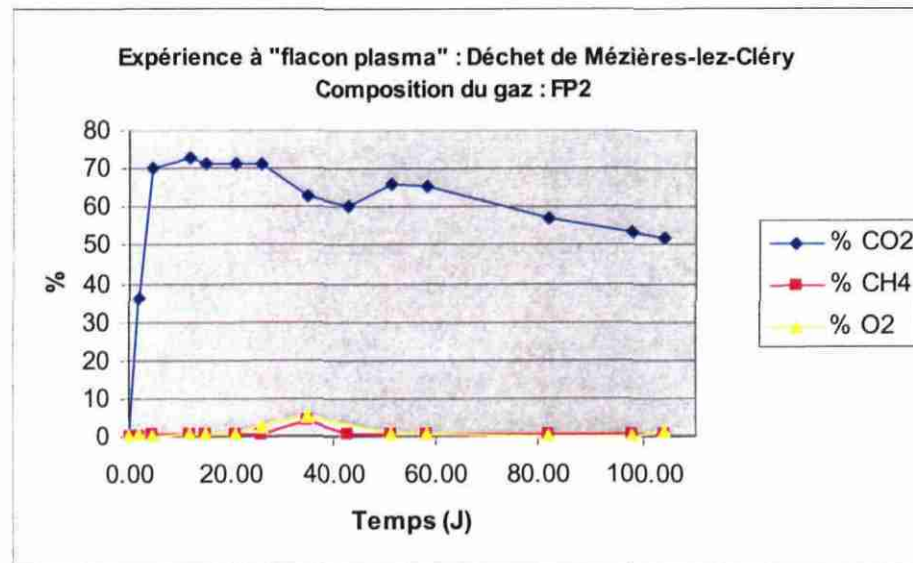
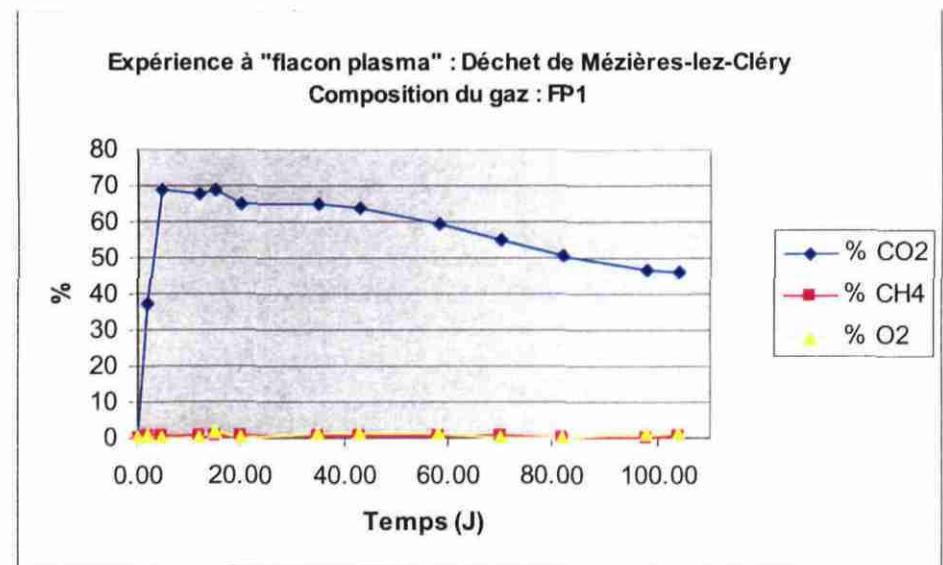
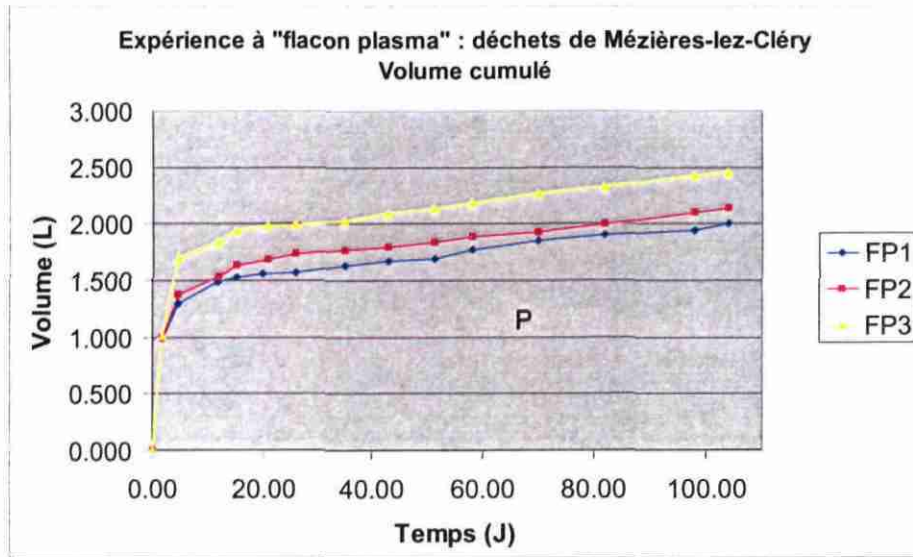




## ANNEXE 9

### **Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet de Mezières-les-Cléry**







## **ANNEXE 10**

**Résultats de l'expérience à « flacon Plasma » : déchet  
de Mezières-les-Cléry  
(0,02 mM, 0,2 mM et 2 mM de molybdène)**



