

HÉTÉROGÉNÉITÉ ET HOMOGÉNÉITÉ APPLICATION À L'ÉCHANTILLONNAGE DE MÂCHEFER ISSU DE L'INCINÉRATION DE DÉCHETS INDUSTRIELS

Jean-Louis Pineau* - Laurent Febvay-Choffel**

LEM CNRS ENSG Nancy - Trédi Salaise

L'équivalence mathématique entre l'homogénéité d'une matière et l'unicité des résultats expérimentaux obtenus lors de la répétition de l'essai avec différents échantillons fait que l'étude de l'échantillonnage ne se pose que si la matière est hétérogène pour la propriété étudiée.

C'est ainsi que l'échantillonnage du mâchefer de déchets industriels du centre de Trédi (Strasbourg) se pose pour la teneur et la lixiviation et ne se pose pas pour le traitement par recristallisation et la lixiviation de ce mâchefer recristallisé dans les conditions des essais.

The mathematical equivalence between homogeneity of any matter and uniqueness of experimental results obtained from repeating the test with different samples involve that the study of the sampling is required only if the matter is heterogeneous regarding the property which is being studied.

Thus the sampling of slag from the industrial wastes of the Tredi Plant (in Strasbourg) must be carried out regarding the determination of the content and the leaching but is not needed regarding the heat treatment and leaching of the heat-treated slag in the testing conditions.

Toute étude a pour objet premier l'établissement d'un classement ordonné entre la valeur de la propriété obtenue expérimentalement sur un échantillon de la matière étudiée et une référence spécifique à la propriété. Ce classement est le plus souvent probabiliste parce que la répétition de l'expérience qui sert à estimer la valeur de la propriété ne donne pas systématiquement le même résultat en général. L'écart entre la vraie valeur inconnue et le résultat expérimental est posé égal à la somme de deux écarts assimilés à deux erreurs dont les causes sont indépendantes et additives. L'une des deux erreurs a une variance constante ou tendant vers une asymptote. Elle correspond à l'erreur de mesure pour l'approche expérimentale physique, à l'erreur d'analyse pour l'approche expérimentale analytique, à l'erreur résiduelle pour l'approche mathématique statistique. L'autre erreur est due soit à un état de la matière dénommé hétérogénéité pour l'approche expérimentale, soit à l'influence d'un facteur pour l'approche mathématique parce

que la matière n'est pas homogène. Bien que l'homogénéité soit l'état de référence dans les deux cas, son application est différente parce que la relation entre la propriété étudiée et l'état de la matière est interprétée de façon différente comme nous le montrons dans la première partie. Le choix de l'interprétation est fondamental parce qu'il conditionne l'application de l'échantillonnage comme nous le montrons avec l'échantillonnage de mâchefers issus de l'incinération de déchets industriels, dans la deuxième partie.

NOTIONS D'HÉTÉROGÉNÉITÉ ET D'HOMOGÉNÉITÉ

Les définitions dépendent de l'orientation prise par les 2 approches.

L'approche mathématique

Initialement la statistique servait à décrire une population composant un état géographique. Les difficultés rencontrées lors de ces descriptions ont justifié la décomposition de la population en sous-populations homogènes. Le développement de la statistique grâce à l'apport des modélisations probabilistes a facilité le classement d'une part et l'a étendu à des individus de toute nature d'autre part. La recherche des fondements de la classification amène actuellement certains mathématiciens à rejeter la notion d'homogénéité. Pour Chandon et Pinson (1980), dans leur ouvrage sur l'analyse typologique qu'ils présentent comme étant une méthode d'analyse des données regroupant des individus en classes aussi homogènes que ce soit, écrivent que l'homogénéité n'existe pas et qu'elle doit être remplacée par similaire à l'opposé de dissemblable qui correspond à l'hétérogénéité. C'est ainsi que pour l'approche mathématique, l'homogénéité est une hypothèse de travail. Si l'évolution de cette approche se confirme, l'homogénéité ainsi que l'hétérogénéité ne seront plus que des notions expérimentales.

L'approche expérimentale

L'approche expérimentale s'adapte à la complexité de la matière en la décrivant le plus finement possible avec un maximum de techniques parce que la pratique enseigne que dans

de nombreux cas une différence d'apparence, de constitution explique la différence entre les résultats. Ces différences sont dues à l'hétérogénéité définie par la norme Afnor T 20 080 : « une matière est homogène relativement à une caractéristique donnée, si les valeurs moyennes des différentes fractions qui la constituent sont pour cette caractéristique, identiques. Dans le cas contraire, la matière est dite hétérogène. »

L'hétérogénéité devient un état de la matière. Elle est formalisée par Gy (1967) dans le domaine des minéraux à partir de la relation entre la précision relative de la teneur de tous les prélèvements de même taille issus du même lot suivant un tirage équiprobable et les caractéristiques de base des prélèvements et du lot :

$$V\{(a_p - E(a_p)) / E(a_p)\} = \sum \{[m_p / E(m_p)] - [m_{pa} / E(m_{pa})]\}^2$$

a_p , m_p sont respectivement la teneur et la masse du prélèvement i , m_{pa} la masse de la fraction a de ce prélèvement. $E(a_p)$, $E(m_p)$ et $E(m_{pa})$ sont les moyennes.

Le deuxième terme de la relation est celui de l'hétérogénéité qui conduit à la dispersion des résultats. Si l'échelle du prélèvement est l'élément unitaire constitutif, nous avons la formule de l'hétérogénéité de constitution associée à l'hétérogénéité de distribution qui correspond à une répartition partiellement ordonnée des éléments dans le lot. Pour l'étude de cette deuxième hétérogénéité, Gy applique la géostatistique pour laquelle l'organisation des structures à l'origine de cette hétérogénéité doit être homogène d'après Matheron qui a créé cet outil mathématique.

Pour cette approche, c'est l'hétérogénéité caractérisant un état de la matière qui est privilégiée.

Cependant, comme le dit la norme NF X 20 101, il faut relativiser l'homogénéité théorique et par conséquent l'hétérogénéité à cause de l'erreur d'analyse et comme le signale Saporta (1990), des individus en apparence semblable peuvent prendre des valeurs différentes. Cela signifie que l'hétérogénéité n'est pas une notion simple. Elle doit être qualifiée pour être utilisée dans l'échantillonnage.

LES HÉTÉROGÉNÉITÉS D'UN MÂCHEFER DE DÉCHETS INDUSTRIELS

Le mâchefer étudié provient de l'incinération de déchets spéciaux au centre Trédi de Strasbourg. Il a fait l'objet d'une recherche sur la stabilité des mâchefers et les traitements conduisant à la renforcer (Febvay-Choffel, 1995).

Comme pour toute recherche, la première étape a été celle de l'échantillonnage. N'ayant aucune information sur cette matière d'une part et ne sachant pas *a priori* le type de traitement du mâchefer d'autre part, il n'était pas possible d'établir une procédure d'échantillonnage en vue d'obtenir un échantillon représentatif.

La démarche suivie a consisté à décrire au mieux différents échantillons pour que l'information obtenue sur les différentes hétérogénéités serve à l'étude des résultats des essais de contrôle et de traitement.

Le schéma de l'incinération est donné figure 1.

La première description a été faite sur le site, les suivantes

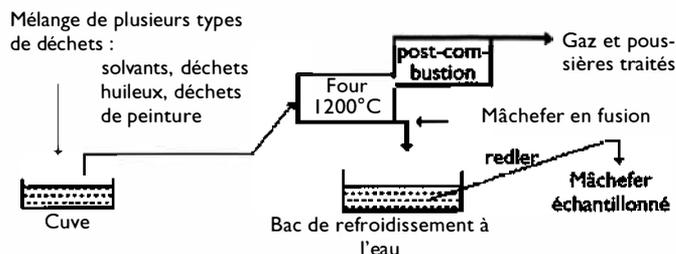


Figure 1 : Schéma simplifié de l'incinération

au laboratoire. Elles ont été complétées par des analyses chimiques.

Description sur site

Huit campagnes d'échantillonnage ont eu lieu consistant à prélever systématiquement toutes les heures, avec mesure de débit et intégralement le mâchefer sortant du redler. Celui-ci se présente soit sous forme de scories en boulets ou en laves, soit sous forme de sable. Entre les prélèvements, le débit du mâchefer ainsi que sa morphologie ont été décrits qualitativement. Nous présentons les résultats des trois échantillons, le 6 et le 8 sont des extrêmes, le 1 étant moyen. Comme le montre la figure 2, le débit n'est pas stationnaire. Les forts débits sont liés à une production importante de scories.

La description qualitative des scories constituant les trois

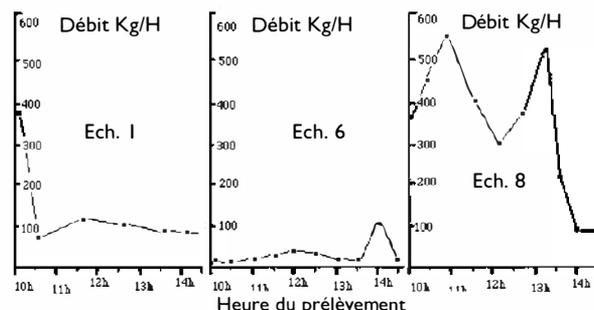


Figure 2 : Les débits du mâchefer

échantillons est donnée dans le tableau 1.

Les termes de clairain et vitrain, empruntés au vocabulaire des charbons ont été utilisés parce que l'aspect physique de la matière constituant le mâchefer a des points communs avec celui de cette roche. Exceptées quelques incrustations, aucun élément figuré n'est distinguable, donnant au mâchefer une apparence homogène.

	n échantillon		
	1	6	8
Couleur	Noire	Brune	Noire
Croûte	Brune	Brune	Aucune
Odeur	Forte	Forte	Faible
Texture	Clairain	Vitrain	Vitrain
Fragmentation	Cassant	Dur	Fragile

Description au laboratoire

Le comportement mécanique a été caractérisé par une granulométrie du mâchefer préfragmenté (tableau 2) :

Tableau 2 : Granulométrie des mâchefers préfragmentés

Maille (mm)	1	6	8
+40	0	56,47	10,17
+20	11,57	13,67	29,35
+10	36,41	04,70	17,28
+04	20,52	03,89	26,48
+02	11,22	04,52	11,22
+01	06,98	03,27	03,58
-01	13,30	13,47	01,93
Total (%)	100,00	100,00	100,00

Le n°6 s'oppose au n°8. Il a un double comportement. Il se fragmente difficilement et les parties qui le sont, sont très fines. Les autres échantillons représentés par le n°1 sont intermédiaires.

Comme un essai d'orientation a mis en évidence une propriété

magnétique, la description s'est poursuivie par une analyse magnéto-densimétrique des échantillons réduits à -

Tableau 3 : Magnéto-densimétrie de mâchefer

		1	6	8
Flottant à 2,8	Ferromagnétiq.	05,03	12,71	0
	Paramagnétiq.	0	20,47	0
	Diamagnétiq.	12,57	11,42	0
Total flottant (%)		17,60	44,60	0
Plongeant à 2,8	Ferromagnétiq	55,95	54,35	100,00
	Paramagnétiq	21,75	0	0
	Diamagnétiq.	04,70	01,05	0
Total plongeant %		82,40	55,40	100,00
Total (%)		100,00	100,00	100,00

1mm et criblés à 0,1mm (tableau 3).

Le n°6 est à nouveau opposé au n°8 de masse volumique supérieure et intégralement ferro-magnétique.

Ces différences mécaniques et physiques sont dues à des différences de constitution mises en évidence par microscopie et diffractométrie aux rayons X puisqu'invisibles macroscopiquement. Le mâchefer se compose d'une phase vitreuse (ordre de grandeur 2/3 en volume) dans laquelle apparaissent de la silice, des aluminosilicates et un aluminat de magnésium pour le n°6 et d'une phase bien cristallisée de magnétite titanifère et/ou chromifère et quelques aluminosilicates telle que de l'anorthite.

Analyse chimique

Comme le mâchefer ressemble à un minerai d'une part et en supposant que la répartition des minéraux est aléatoire d'autre part, nous appliquons la relation de GY :

$$(\sigma/a)^2 = g.f.l.c.d^3/m = K.d^3/m$$

σ/a est le coefficient de variation avec a l'ordre de grandeur de la teneur, m est la masse de l'échantillon, d la taille des plus grosses particules.

Les termes g, f sont respectivement 0,25 et 0,5. Le terme l est égal à la racine carrée du rapport entre d et la maille de libération des constituants. Cette maille est de 50 μm pour la phase vitreuse et 10 μm pour la magnétite. Le terme c est égal à 5, calculé à partir d'une première estimation des teneurs. Elles sont de l'ordre de 50 % pour les 2 constituants. Il s'en suit que les ordres de grandeur des précisions relatives à 95 % sur les teneurs sont de 2 % pour la magnétite et 4 % pour la phase vitreuse

se quand la masse m de l'échantillon est de 100 g avec une taille d de 4 mm correspondant aux conditions de la NF X 31 210 d'une part et de 0,5 % pour les deux phases quand m est de 0,1 g et d égale à 70 μm pour l'analyse chimique retenue d'autre part.

Ces résultats ne sont valables que si les échantillonnages primaires et secondaires (Pineau, 1995) permettent d'obtenir la répartition aléatoire des constituants. Pour l'échantillonnage primaire, la reconstitution des échantillons a été faite en tenant compte des débits et des natures des produits. L'échantillonnage secondaire a été fait en cascade avec réduction des tailles. L'examen du tableau des résultats des analyses par la matrice de corrélation confirme la relation inverse (figure 2a) entre la matrice vitreuse silicatée et la magnétite ferrifère chromifère et titanifère. Cependant tout le chrome n'est pas lié au fer, une partie se retrouve avec du cobalt et du nickel. Des analyses par microsonde de Castaing de la magnétite le confirment. Une partie seulement de la magnétite a du chrome, du nickel, cobalt, zinc et parfois du nickel. Le titane se concentre à sa périphérie. Le soufre et le phosphore sont indépendants du silicium et du fer mais sont associés préférentiellement aux autres métaux : zinc, plomb, étain (figure 2b).

Ces analyses ont été complétées par un contrôle sur un mois. Le diagramme (figure 3a) des résultats du couple Fe/Si pour les 2 séries d'analyses confirme la cohérence des données. L'histogramme de Si du contrôle, transposé dans le système gaussien-arithmétique, donne deux droites de Henry (figure 3b) correspondant à des différences dans la répartition de cet élément.

L'étude du demi-variogramme par pas de un jour, égal à 25 pour Si, à 24 pour Fe, du même ordre que les variances correspondantes, soit 23 et 22 montre que les hétérogénéités

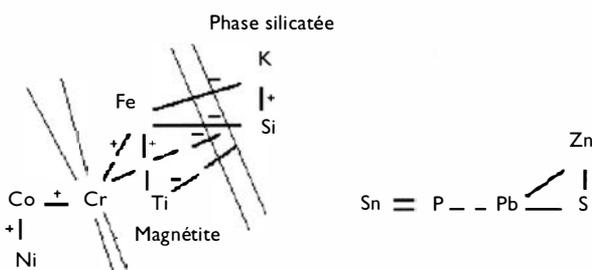


Figure 2a : Relation Fe/Si/Cr/Ni

Figure 2b : Relation S/P/Pb/Zn

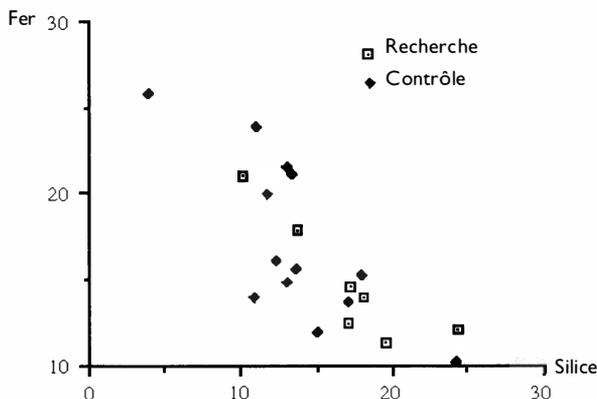


Figure 3a : Diagramme Si/Fe

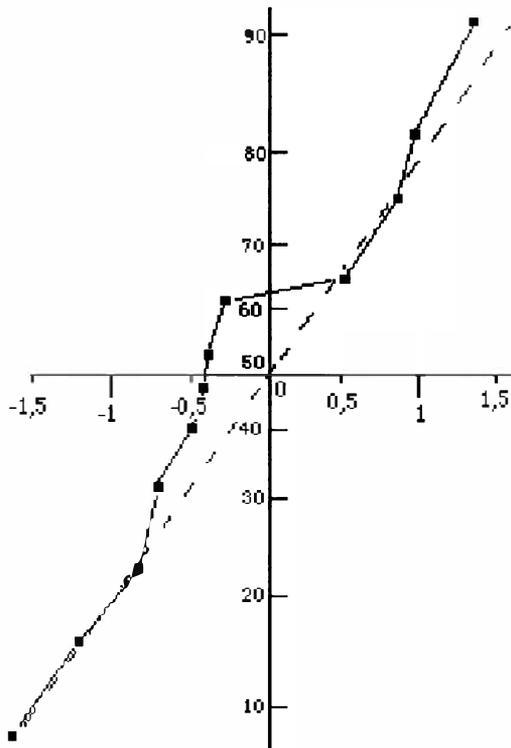


Figure 3b : Représentation gaussio-arithmétique de Si

de distribution sont inférieures à une production de un jour. C'est ainsi que le mâchefer d'apparence homogène est hétérogène au niveau constitution et distribution. La question est de savoir si ces hétérogénéités influent sur son comportement.

HÉTÉROGÉNÉTÉS DU MÂCHEFER ET COMPORTEMENT

L'essai de contrôle a été une lixiviation ; l'essai de traitement, une recristallisation.

L'essai de lixiviation

L'essai de lixiviation a été effectué suivant la norme NF X 31 210. Le tableau 4 résume les résultats avec la quantité relative QR de métaux solubles par masse de matière sèche, le rapport Q/T de cette quantité par la teneur et la concentration maximale CM du lixiviat. Certains résultats de QR et Q/T sont des limites d'intervalles à cause des seuils analytiques.

Tableau 4 : Résultats des lixiviations									
	1			6			8		
	QR mg/Kg	Q/T 10 ⁻⁴	CM mg/l	QR mg/Kg	Q/T 10 ⁻⁴	CM mg/l	QR mg/Kg	Q/T 10 ⁻⁴	CM mg/l
Cr	0,3-0,4	0,4	0,013	1,6	2	0,09	0,2-0,3	0,2	0,011
Ni	1-3	3-80	0,1	10-11	50-60	0,8	0-3	0-80	< 0,1
Pb	0-0,3	0-3	< 0,01	4,5	80	0,3	0,3-0,5	7-9	0,027
Zn	0,5-1,6	0,8-3	< 0,05	13	0,5	1,2	0-1,5	0-10	< 0,05
SO ₄	14542	1900	1330	7257	2200	580	642	7100	52

Les différences sont dues à une répartition préférentielle des éléments dans la matière puisque Q/T varie énormément d'un échantillon à l'autre. Elles correspondent à une hétérogénéité de distribution spatiale. De plus il n'y a pas de liaison avec le sulfate dont la dissolution dépend des concentrations CM.

Le traitement par recristallisation

Comme une partie des métaux, voire pour certains la totalité, est dans la magnétite, le traitement a consisté à améliorer cette insertion. Des essais de fusion avec ajout de composés ferreux et refroidissement contrôlés ont permis de trouver la solution (Febvay-Choffel et al, brevet 1993). L'analyse microscopique montre une disparition spectaculaire à 1500°C de la phase vitreuse et une recristallisation de l'ensemble sous la forme d'hercynite, d'ulvospinelle, de fayalite avec un développement de l'anorthite et de la magnétite. Comme il y a formation de cristaux de plusieurs dizaines de micronmètres, la recristallisation du mâchefer n'est pas une opération d'homogénéisation en terme de constitution. Le mâchefer recristallisé reste une matière hétérogène dans ce cas. Par contre ce qui est important, c'est la disparition de la différence entre les échantillons. Ils ont tous même composition minéralogique, seules varient les proportions relatives des cristaux. Cela signifie que le mâchefer a un comportement homogène vis-à-vis du traitement.

Ce comportement homogène se retrouve avec l'application de la norme X 31 210. Le résultat s'explique par un blocage quasi systématique des métaux dans les spinelles ou équivalents, insolubles. Une hétérogénéité de distribution des minéraux, même si elle existait, n'aurait aucun effet.

CONCLUSION

L'équivalence entre l'homogénéité d'une matière et l'identité des résultats obtenus sur différents échantillons pour une propriété donnée implique que si il y a différence entre les résultats, celle-ci est due à l'hétérogénéité de la matière. Généralement cette hétérogénéité pour la propriété étudiée est confondue avec l'hétérogénéité de constitution qui est une hétérogénéité particulière. Aussi, au niveau application, si aucune étude préalable n'a été effectuée, l'élaboration d'une procédure d'échantillonnage doit commencer par la vérification de l'identité des résultats obtenus sur plusieurs échantillons. Si les résultats sont identiques la matière est homogène et la mise en place d'une procédure d'échantillonnage est inutile. Si les résultats sont différents, cela signifie que la matière est hétérogène et la mise en place d'une procédure d'échantillonnage est obligatoire. L'application au mâchefer obtenu dans les conditions de production du centre d'inci-

nération de Trédi Strasbourg, montre que la procédure d'échantillonnage ne doit être établie que pour la teneur et la lixiviation du mâchefer brut. Elle est inutile pour l'étude de la recristallisation dans les conditions du brevet et pour la lixiviation du mâchefer recristallisé.

* **Jean-Louis Pineau**

LEM CNRS ENSG Nancy - Rue du Doyen Marcel Roubault - BP 40 - 54501 Vandœuvre cedex

** **Laurent Febvay-Choffel**

Trédi Salaise - BP 19 - ZI portuaire - 38150 Salaise-sur-Sanne

Les auteurs remercient la société Trédi pour la contribution financière à cette recherche sur la stabilisation des mâchefers et le CNRS

Bibliographie

Chandon J.L. Pinson S. 1980, *Analyse typologique, théorie et application*, Masson 254p

Febvay-Choffel L. 1995, *Étude des mâchefers résultant de l'incinération de déchets industriels : stabilité et traitement*, Thèse docteur INPL, 205p doc confidentiel Nancy oct 1995

Febvay-Choffel L. Blazy P. Arnold M. Pineau J.L. Lam B. Thauront J. 1993 *Procédé de cristallisation de déchets*, Brevet d'invention N 2712214

Gy P. 1967, *L'échantillonnage des minerais en vrac*, Théorie générale Tome I Revue de l'industrie minière numéro spécial 15/01/67 186p

Pineau J.L. 1995, *L'échantillonnage secondaire : une phase importante de l'échantillonnage*, Recyclage Magazine Avril 1995 49-53p

**VIENT DE
PARAÎTRE**

Actes du congrès international sur les

Procédés de Solidification et de Stabilisation des Déchets

**Proceedings of the international
Congress on Waste Solidification-
Stabilisation Processes**

28 novembre - 1^{er} décembre 1995
Nancy - France

89 communications dont 39 en anglais - Gisement et analyse : typologie des déchets, analyse élémentaire, spéciation des eaux, minéralogie ; Procédés (liants hydrauliques, autres liants minéraux, bitumes, plastiques, vitrification) ; Évaluation des procédés : tests de contrôle, suivi de la qualité de la production, aspects économiques ; Devenir des produits stabilisés, stockage, utilisation-valorisation. Évolution dans le temps et analogues naturels.



Format 15*21, 536 pages

Prix de l'ouvrage : 580 F
(dont 30,23 F TVA 5,5 %) + 25 F (port)

SAP - 7, chemin de Gordes - F- 38100 Grenoble
Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09

LEM - Rue du Doyen Marcel Roubault - BP 40 -
54501 Vandœuvre cedex