

ÉTUDE DE LA RÉPÉTABILITÉ DE LA RÉPONSE A UN TEST DE LIXIVIATION SUR DU MÂCHEFER D'UIOM

Christophe Pascual, Brigitte Boos*
Cylergie

Pour cette étude, un grand nombre de tests de lixiviation a été réalisé sur un même mâchefer d'incinération d'ordures ménagères. La qualité de l'échantillonnage est essentielle. Malgré de grandes précautions, la répétabilité de la totalité de l'opération (échantillonnage, test de lixiviation, analyse) n'est pas suffisante vis-à-vis de certains paramètres chimiques quand on applique strictement la norme Afnor X-31 210 (concassage à 4 mm).

For this study, a great number of leaching test has been done on the same waste to energy bottom ash. The influence of sampling on the results is very important. Despite many precautions, the whole repetitiveness (sampling, leaching test, analysis), is not enough regarding some chemical parameters, if standard Afnor X-31 210 is strictly applied (4 mm crushing).

INTRODUCTION

Un résultat d'analyse ne vaut que par la précision qui lui est attachée. Il est donc important de tenter d'évaluer l'incertitude liée au test de lixiviation sur déchets fractionnés (X31 210), qui est un élément important du dispositif réglementaire français sur les déchets.

Les phénomènes de lixiviation d'un mâchefer n'ayant pas encore été modélisés, la seule approche possible pour évaluer la qualité du test de lixiviation est une approche expérimentale : réalisation d'un grand nombre de tests sur un même mâchefer et étude statistique de la dispersion des résultats.

Ce test n'étant en réalité qu'une préparation avant analyse, il ne fournit pas en soi de résultats. Sa qualité ne peut être évaluée séparément de celle des méthodes d'analyses des lixiviats et de celle des opérations d'échantillonnage.

Pour cette étude nous avons considéré que l'erreur d'analyse était négligeable par rapport aux autres sources d'erreur et nous avons poussé la préparation des échantillons pour analyse afin les rendre les plus semblables les uns aux autres.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Préparation du mâchefer

Le lot initial de 40 kg utilisé pour ce travail, était constitué pour moitié de mâchefer frais et pour moitié de mâchefer mûri un mois (ces deux mâchefers étant issus de la même usine).

Après séchage à l'étuve à 105°C puis concassage à 4 mm, le lot initial a subi une première série d'opérations d'homogénéisation par passages successifs dans un diviseur d'échantillons à 8 sorties, puis recombinaisons croisées des sous-échantillons (figure 1). Cette préparation a généré 64 lots secondaires (lots I) de 630 g environ. Une première série de tests de lixiviation a été effectuée sur certains de ces lots.

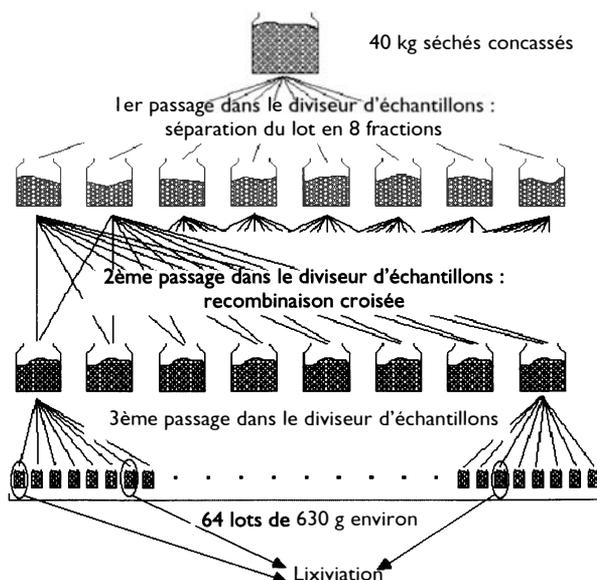


Figure 1 : Première préparation des lots de mâchefer

La part non utilisée a subi, un an plus tard, une seconde série d'opérations d'homogénéisation plus complexe :

- mélange de 52 lots secondaires,
- division en six fractions granulométriques (tableau I),
- homogénéisation de chaque fraction par passage dans un

Tableau I : Répartition granulométrique des lots de mâchefer

Fraction	poids (kg)	%
> 3,15 mm	4,27	13,2
2 << 3,15 mm	8,34	25,8
1 << 2 mm	7,39	22,8
0,315 << 1 mm	6,57	20,3
0,1 << 0,315 mm	3,13	9,7
< 0,1 mm	2,66	8,2
Total	32,37	100,0

diviseur d'échantillons et recombinaisons successives, avant réaffectation au *prorata* de leur teneur pondérale dans 64 nouveaux lots secondaires (lots II) de 520 g environ (figure 2). Une seconde série de lixiviations a été effectuée sur ces nouveaux lots secondaires. Les échantillons pour essais

première série, le conductimètre était étalonné à l'aide d'une solution étalon 12,880 mS alors que pour la seconde série une solution à 5,000 mS a été utilisée. Cette dernière valeur est plus proche des valeurs mesurées sur les lixiviats de mâchefer.

Les chlorures et les sulfates ont été dosés, pour chaque lixiviat, par chromatographie ionique sur Dionex.

Le plomb a été analysé sur le mélange des trois lixiviats. Il a été dosé par émission (ICP-AES).

Le carbone organique total (COT) a également été analysé sur le mélange des trois lixiviats. La norme NF T 90 102 a été appliquée (oxydation chimique à froid).

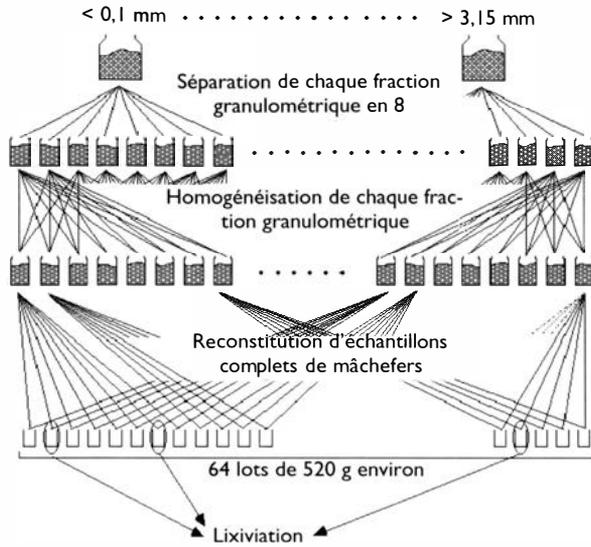


Figure 2 : Seconde préparation des lots de mâchefer

étaient obtenus par pelletage alterné manuel des lots secondaires (ceux issus de la première préparation fournissaient 6 échantillons pour analyses, ceux issus de la seconde série en fournissaient 5).

Le test de lixiviation

Les tests de lixiviation ont été effectués en suivant scrupuleusement les instructions de la norme Afnor X31 210. Trois lixiviations successives étaient réalisées.

Analyses sur lixiviat

Les paramètres pris en compte dans la circulaire ministérielle du 9 mai 1994 ainsi que les chlorures, le pH et la conductivité, ont été suivis. Les premières analyses d'arsenic, cadmium, mercure et chrome hexavalent n'ont pas permis de détecter ces éléments avec les techniques utilisées¹; la quantification de ces éléments a par la suite été abandonnée.

Le pH était mesuré sur les trois lixiviats. Sur la première série, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre standard, alors que sur la seconde série un titrimètre a été utilisé. Les deux appareils étaient étalonnés à l'aide des solutions tampon à pH 7 et 10.

La conductivité était mesurée sur les trois lixiviats. Pour la

Exploitation statistique

La première série a porté sur 19 tests réalisés à partir d'échantillons pour analyses issus de 4 lots I. La seconde série comportant 24 tests, a été réalisée à partir de 5 lots II. Une comparaison des lots a été réalisée à l'aide d'une méthode d'analyse de la variance : évaluation du coefficient α dans les tables de Fischer à double entrée (nombre de lots, nombre d'échantillons) à partir d'un coefficient F tel que :

$$F = n \frac{S_x^2}{S_p^2}$$

avec :

n : nombre d'échantillons,

S_x^2 : variance inter-lots,

S_p^2 : variance intra-lots.

Trois comparaisons de lots ont été effectuées :

- sur les lots I,
- sur les lots II,
- sur la somme des lots I et II.

Dans un second temps, nous avons utilisé une méthode de comparaison des moyennes des deux séries :

- calcul d'un coefficient Z_d tel que :

$$Z_d = \left| \frac{\bar{X}_1^2 - \bar{X}_2^2}{\sigma_d} \right|$$

avec :

\bar{X}_1^2 : moyenne de la première série,

\bar{X}_2^2 : moyenne de la seconde série,

σ_d : écart type de la différence des deux moyennes.

- comparaison de Z_d au coefficient t calculé à partir de la table de Student à $(n_1 + n_2 - 2)$ degrés de liberté : les moyennes sont identiques si $Z_d < t$.

RÉSULTATS

Les résultats de comparaison des lots sont présentés dans le tableau 2.

Les résultats de comparaison des moyennes et des écarts types inter-lots des deux séries sont rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 2 : Comparaison des lots secondaires par une analyse de la variance

Paramètre	lots I α (%)*	lots II α (%)*	lots I + II α (%)*
pH lix 1	0,2	0,4	0,004
pH lix 2	58,5	0,009	$< 10^{-3}$
pH lix 3	61,6	0,04	$< 10^{-3}$
conduc lix 1	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
conduc lix 2	37,8	$< 10^{-3}$	$< 10^{-3}$
conduc lix 3	28,2	0,2	$< 10^{-3}$
FS tot	0,4	0,04	0,002
Cl tot	0,7	2,4	0,38
SO ₄ tot	0,1	0,04	$< 10^{-3}$
Pb tot	$< 10^{-3}$	43,3	$< 10^{-3}$
COT tot	0,3	11,9	$< 10^{-3}$

* Si $\alpha > 5\%$ les lots sont considérés identiques

Tableau 4 : Moyenne de la fraction soluble sur les lots secondaires analysés

	FS (mg/kg)	Moyenne (mg/kg)
lots I	lot A	1,94
	lot B	2,02
	lot B	1,93
	lot D	1,86
lots II	lot A	2,04
	lot B	1,93
	lot C	1,97
	lot D	1,93
	lot E	1,99

qu' $\alpha_{lots I}$, mais les valeurs sont très faibles et les différences enregistrées doivent être interprétées avec prudence.

Les résultats enregistrés pour la fraction soluble permettent d'ailleurs de relativiser les conclusions de cette méthode. En effet, le tableau 4 détaille les moyennes obtenues sur chaque lot pour ce paramètre. Les écarts entre les lots I ne semblent pas très différents de ceux entre les lots II, contrairement à ce que montre l'analyse de la variance (ces écarts entre lots peuvent même être

Tableau 3 : Comparaison des moyennes et écarts types pour l'ensemble des lots I et II

	Moyenne lots I	Écart type lots I	Coefficient de variation lots I (%)	Moyenne lots II	Écart type lots II	Coefficient de variation lots II (%)	Zd*
pH lix 1	11,8	0,055	0,47	11,8	0,085	0,72	0,00
pH lix 2	11,38	0,051	0,45	11,31	0,101	0,89	2,96
pH lix 3	11,22	0,037	0,33	11,21	0,099	0,88	0,46
FS tot (%)	1,94	0,078	4,01	1,97	0,056	2,82	1,42
cond lix 1 (mS)	2876	273	9,49	2221	126	5,68	9,67
cond lix 2 (mS)	967	95	9,82	754	49	6,48	8,89
cond lix 3 (mS)	697	38	5,52	546	43	7,84	12,19
Cl (mg/kg)	1821	83	4,61	1831	129	7,07	0,32
SO ₄ (mg/kg)	1452	163	11,26	1720	120	7,00	5,98
Pb (mg/kg)	5,0	0,76	15,20	4,1	0,29	7,00	4,67
COT (mg/kg)	1257	98	7,78	1350	48	3,59	3,82

* Zd à comparer à $t_{Student} = 2,06$ (nombre de d° de liberté $\nu = 19 + 24 - 1 = 42$)

jugés assez faibles par le lecteur habitué aux résultats d'analyses sur ce type de lixiviats).

Ces dernières constatations s'appliquent parfaitement aux résultats de pH et de conductivité pour lesquels l'analyse de la variance met en évidence des différences difficilement repérables à la simple lecture des valeurs brutes.

La dernière colonne du tableau 2 montre que l'on n'homogénéise pas les résultats en ajoutant les deux séries d'analyses : $\alpha_{lots I} + lots II$ est toujours très inférieur à $\alpha_{lots I}$ et $\alpha_{lots II}$.

Évolution de la dispersion des valeurs, comparaison des moyennes des lots I et II

Bien que les lots ne puissent être considérés comme identiques d'un point de vue statistique, nous commenterons les résultats de ces comparaisons.

Comparaison des moyennes

Les valeurs de Z_d (tableau 3) montrent qu'à l'exception de la fraction soluble, des chlorures et de la plupart des valeurs de pH, les moyennes des résultats des lots II sont statistiquement différentes de celles des lots I.

L'évolution des moyennes d'une série à l'autre, peut être imputée à une évolution du mâchefer durant la période de stockage. Les deux parties de l'étude ont été séparées par une année durant laquelle le mâchefer a été conservé dans des flacons de 0,5 l remplis et fermés hermétiquement (compte tenu de la densité vraie du produit, ces flacons contenaient de 0,2 à 0,3 l d'air). Certaines différences entre les moyennes vont effectivement dans le sens des évolutions habituellement constatées avec le temps sur les mâchefers : le pH diminue légèrement tout comme le plomb, alors que les sulfates augmentent.

Par contre, le COT augmente également, alors que l'évo-

INTERPRÉTATION

Comparaison des lots

Les lots comparés ne sont identiques que si $\alpha > 5\%$.

Lots I

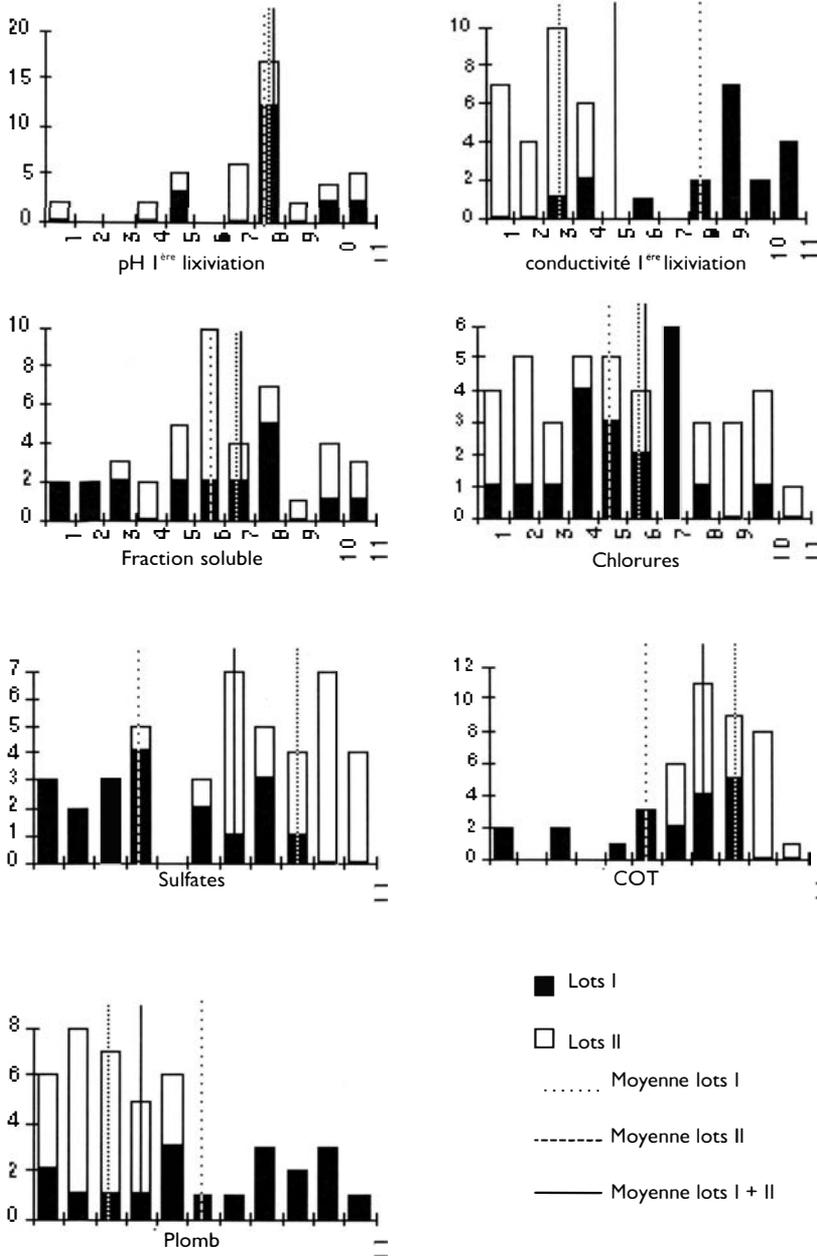
Pour les lots I cette condition n'est remplie que pour le pH et la conductivité des lixiviations 2 et 3. Ces lots ne peuvent donc pas être considérés comme statistiquement identiques. Ces résultats médiocres nous ont amenés à améliorer la procédure de préparation et à confectionner la série de lots II.

Lots II

L'homogénéité des lots II est bien meilleure pour le COT et le plomb. Pour ces paramètres, la prise en compte de la taille des grains au moment de la préparation est très bénéfique.

Les résultats s'améliorent également pour les chlorures, mais $\alpha_{lots II}$ n'est pas suffisamment grand pour que les lots analysés soient statistiquement identiques.

Pour la fraction soluble et les sulfates $\alpha_{lots II}$ est plus faible



Les valeurs de chaque paramètre ont été classées sur une échelle relative comportant 11 rangs obtenus de la façon suivante :

$$r = \frac{\text{valeur}_{\max} - \text{valeur}_{\min}}{11} \text{ et } \begin{cases} \text{valeur}_{\min} < \text{rang } 1 < \text{valeur}_{\min} + r \\ \text{valeur}_{\min} + r < \text{rang } 2 < \text{valeur}_{\min} + 2r \\ \text{valeur}_{\min} + 2r < \text{rang } 3 < \text{valeur}_{\min} + 3r \end{cases}$$

Les rangs constituent l'axe des abscisses et leur population l'axe des ordonnées

Figure 3 : Histogrammes de répartition des résultats des analyses autour des moyennes

lution contraire est habituellement constatée. Les différences sur ce paramètre proviennent certainement des incertitudes successives dues aux différentes opérations de préparation et d'analyse.

Tout comme dans le paragraphe précédent, ces interprétations doivent être pondérées par l'expérience de ce type

de test : les moyennes sur les sulfates, le plomb et le COT paraissent assez proches pour l'œil averti et le stockage du produit entre les deux séries ne semble pas avoir modifié outre mesure la qualité du mâchefer.

Seuls les résultats sur la conductivité semblent très différents d'une série à l'autre. L'évolution de ce paramètre, qui donne une mesure globale approximativement proportionnelle à la quantité d'ions dissous (pondérée par leur conductivité propre), devrait être identique à celle des principaux ions en solution. Elle devrait donc légèrement augmenter sur la série II, compte tenu de la stabilité des chlorures et de l'augmentation des sulfates. L'effet contraire est constaté. Cette évolution est certainement imputable à la modification du protocole d'analyse d'une année sur l'autre (modification de la solution d'étalonnage notamment).

Comparaison des écarts type

Les écarts types renseignent sur la dispersion des valeurs autour de la moyenne, donc sur l'homogénéité du mâchefer (à condition de faire abstraction de la différence entre lots).

Les valeurs de la série II sont plus faibles que celles de la série I, sauf pour le pH et les chlorures.

Pour le pH, si l'on retire de la comparaison certaines valeurs de la série II qui ont été obtenues après un étalonnage différent du titrimètre, on obtient de bien meilleurs résultats : nouveaux écarts type_{série II} = 0,047 - 0,032 - 0,040 pour les lixiviations 1, 2 et 3. D'autre part, il faut remarquer que ces fluctuations interviennent sur un écart type très petit : les coefficients de variation des pH, qui sont en réalité l'écart type relatif ($\sigma/\text{moyenne}$), sont faibles par rapport à ceux des autres paramètres (entre 0,5 et 1 % contre 5 à 15 % pour les autres paramètres). Les écarts ne sont donc pas préoccupants. Le changement de matériel d'analyse peut les

expliquer.

Pour les chlorures, les coefficients de variation sont plus grands que pour les pH (4,6 % sur la série I, 7,1 % sur la série II). L'évolution des écarts types est donc moins marginale. Elle est en grande partie provoquée par l'évolution du matériel d'analyse : la colonne de séparation des ions du chromatographe ionique était en fin de vie au moment des

Tableau 5 : Incertitude minimum à associer à un test de lixiviation simple ou doublé sur du mâchefer

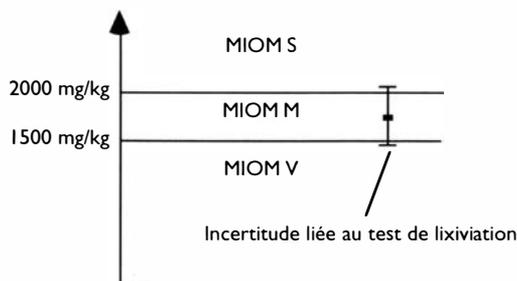
	Incertitude pour un test de lixiviation simple	Incertitude pour un test de lixiviation doublé
FS	±8,8 %	±6,2 %
chlorures	±9,8 %	±6,9 %
sulfates	±23,6 %	±16,7 %
COT	±16,4 %	±11,6 %
plomb	±33,9 %	±24,0 %

Incertitude = $\frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$
 avec $t_{\text{Student}} = 2,1$ (nbre de d° de liberté $\nu = 19 - 1 = 18$ et intervalle de confiance à 95 %) et $n = 1$ pour un test simple, ou $n = 2$ pour un test doublé

essais de la série II, ce qui a certainement augmenté la dispersion des mesures (à noter que cette constatation devrait également être valable pour les sulfates, analysés avec le même matériel, mais pour ce paramètre, l'effet contraire provoqué par l'homogénéisation du mâchefer a sûrement été plus important).

Pour tous les autres paramètres les améliorations enregistrées sur la série II montrent l'intérêt de la nouvelle préparation. Les gains sont surtout importants pour le plomb et le COT dont les écarts type sont divisés par deux par rapport aux premières valeurs.

A l'aide de ces résultats et malgré les différentes réserves déjà émises, il est également intéressant de tenter de quantifier l'incertitude liée à un test de lixiviation de routine, quand celui-ci est effectué sur un échantillon pour analyse obtenu par réduction d'échantillon, à partir d'un échantillon pour laboratoire de 1,6 à 13 kg. Dans ce cas, les opérations de préparation se rapprochent de celles de la série I, tout en étant généralement moins poussées. L'incertitude calculée à partir des écarts type de cette série, peut donc être considérée comme un minorant de l'incertitude de routine. Le tableau 5 rassemble les valeurs ainsi calculées pour un test simple et pour un test doublé. Ces valeurs sont importantes, elles sont à rapprocher des seuils fixés par la circulaire mâchefer du 9 mai 1994. Le cas le plus extrême est celui du COT, comme le met en évi-



Pour un mâchefer M : COT = 1800 mg/kg, incertitude ± 16,4 % soit ± 295 mg/kg

Figure 4 : Superposition des seuils réglementaires et de l'incertitude pour le COT

dence la figure 4. L'incertitude sur la mesure de ce paramètre correspond, pour des valeurs de mâchefers M, à la plage de variation autorisée pour cette catégorie.

Interprétation graphique

Une dernière interprétation est intéressante sur ces résultats : l'interprétation graphique. Elle doit nous indiquer si les phénomènes que nous étudions (préparation, dissolution et analyse) sont approximables par une loi statistique générale. La seule pouvant correspondre est la loi normale. Pour réaliser cette comparaison, on pourrait utiliser le test du χ^2 , mais dans notre cas, les valeurs sont trop peu ordonnées pour utiliser ce test et la simple construction des histogrammes de répartition des valeurs suffit pour nous permettre de conclure. Ces histogrammes sont représentés sur les courbes 1 à 7 de la figure 3.

On s'aperçoit que ni les 43 valeurs recueillies pour chaque paramètre, ni celles des deux séries prises séparément ne permettent de tracer des courbes assimilables à des courbes de Gauss. Le nombre d'analyses est sûrement encore insuffisant pour obtenir une telle répartition, mais surtout et malgré tout le soin apporté, nous ne maîtrisons pas tous les paramètres qui varient d'un essai sur l'autre.

CONCLUSION

La sophistication des opérations de préparation améliore notablement l'homogénéité des résultats. Cependant, l'hétérogénéité du mâchefer est telle, qu'il n'est pas possible d'annuler l'erreur d'échantillonnage par des moyens raisonnables et en conservant un produit simplement concassé à 4 mm. Ces essais initialement prévus pour mettre en évidence la seule incertitude liée à la lixiviation, n'ont donc pas permis de dissocier cette source d'erreur des sources provenant de la préparation.

Replacés dans un cadre réglementaire, ces résultats montrent qu'il est difficile d'apprécier l'appartenance d'un MIOM à l'une ou l'autre des catégories quand certaines analyses donnent des résultats voisins des seuils.

Alors qu'il est d'actualité de trouver de nouveaux tests d'analyse du comportement des déchets, cette étude montre que, si le test de lixiviation n'est pas en soit très répétable, une part importante de l'incertitude liée aux résultats des analyses des lixiviats provient de la nature même du déchet.

Une des solutions pour limiter les effets de cette hétérogénéité serait d'appliquer le test à un déchet broyé plus finement, mais ce débat vaut-il d'être relancé ?

* **Christophe Pascual, Brigitte Boos,**
 Cylergie - L'orée d'Ecully - Chemin de la Forestière - 69130 Ecully

Note :

1. Limite de détection des appareils utilisés : Cd = 0,03 mg/kg, As = 0,15 mg/kg, Hg = 0,006 mg/kg, CrVI + = 0,45 mg/kg).