(ID Modèle = 454913)

Ineris-21-200356-2520751-v1.0

05/03/2021

Echantillonnage des déchets solides (2) :

Echantillon représentatif par les particules rares en taille

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

PRÉAMBULE

Le présent document a été réalisé au titre de la mission d'appui aux pouvoirs publics confiée à l'Ineris, en vertu des dispositions de l'article R131-36 du Code de l'environnement.

La responsabilité de l'Ineris ne peut pas être engagée, directement ou indirectement, du fait d'inexactitudes, d'omissions ou d'erreurs ou tous faits équivalents relatifs aux informations utilisées.

L'exactitude de ce document doit être appréciée en fonction des connaissances disponibles et objectives et, le cas échéant, de la réglementation en vigueur à la date d'établissement du document. Par conséquent, l'Ineris ne peut pas être tenu responsable en raison de l'évolution de ces éléments postérieurement à cette date. La mission ne comporte aucune obligation pour l'Ineris d'actualiser ce document après cette date.

Au vu de ses missions qui lui incombent, l'Ineris, n'est pas décideur. Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient proposés par l'Ineris dans le cadre des missions qui lui sont confiées, ont uniquement pour objectif de conseiller le décideur dans sa prise de décision. Par conséquent, la responsabilité de l'Ineris ne peut pas se substituer à celle du décideur qui est donc notamment seul responsable des interprétations qu'il pourrait réaliser sur la base de ce document. Tout destinataire du document utilisera les résultats qui y sont inclus intégralement ou sinon de manière objective. L'utilisation du document sous forme d'extraits ou de notes de synthèse s'effectuera également sous la seule et entière responsabilité de ce destinataire. Il en est de même pour toute autre modification qui y serait apportée. L'Ineris dégage également toute responsabilité pour chaque utilisation du document en dehors de l'objet de la mission.

Nom de la Direction en charge du rapport : Direction Sites et Territoires

Rédaction : HENNEBERT Pierre

Vérification : GAUCHER RODOLPHE; SCHNURIGER BENOIT; STRUB MARIE-PIERRE

Approbation : Document approuvé le 05/03/2021 par RAMEL MARTINE

Liste des personnes ayant participé à l'étude : BEGGIO Giovanni (Université de Padoue, Italie)

Table des matières

1 Introduction : échantillonnage par concentration et par granulométrie.....7

2 Exemple de distribution hétérogène de la taille, du matériau et de la concentration des déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019, Khodier et al. 2002).....8

3 L'approche de la « Théorie de l'échantillonnage » (Theory of Sampling - TOS) de Pierre Gy.....15

3.1 Comparaison avec l'approche du nombre de particules (distribution binomiale) 16

3.2 Application à la répartition du matériau en classes de taille (Khodier et al. 2020) 17

3.3 Application à l'échantillonnage de polymères dans les broyats de plastique (Maris et al. 2015) 19

3.4 Conclusion 20

4 Proposition de solution : échantillonner avec le nombre de particules rares en concentration et en taille 20

4.1 Échantillon représentatif par le nombre de particules rares en concentration (normes relatives à l'échantillonnage des déchets, Ineris 2020, Hennebert 2019a).....20

4.2 Échantillon représentatif par le nombre de particules de taille rare.....21

4.3 Comparaison de p et S 21

4.4 Échantillon représentatif sans ségrégation lors des opérations d'échantillonnage 22

4.5 Réconciliation de la taille d'un échantillon représentatif de déchets granulaires avec des particules rares en concentration, en taille et sans ségrégation.....22

5 Application à 5 cas (12 échantillons de déchets) 24

5.1 M_{sam} par taille.....24

5.2 Réduction granulométrique.....27

6 Conclusion.....29

7 Références 30

8 Annexes.....32

Liste des figures

Figure 1 : Distribution granulométrique hétérogène et auto-ségrégation de matériau granulaire déplacé 8

Figure 2 : Broyage sur site de déchets commerciaux mixtes bruts (à gauche), andain pour la réduction de masse des déchets broyés (à droite) (Khodier et al.2020).....9

Figure 3 : Distribution de la concentration de tungstène avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019).....11

Figure 4 : Distribution de la concentration de plomb avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019) 12

Figure 5 : Distribution de la concentration d'antimoine avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019).....12

Figure 6 : Coefficients de variation de 15 éléments dans les déchets commerciaux mixtes (recalculés à partir de Viczek et al. 2019 et Khodier et al. 2020).....14

Figure 7 : Coefficients de variation (Variabilité standard relative RSV exprimée ici en %) et écart type de fraction massique par classe de taille et par matière dans les déchets commerciaux (Khodier et al.2020).....18

Figure 8 : Coefficient de variation calculé ex post (écart-type relatif exprimé ici en %) de «l'erreur fondamentale d'échantillonnage - FSE» (la variabilité liée à l'échantillonnage des masses de particules) par fraction massique w_c et par masse de particule m_c pour l'ensemble matière dans les déchets commerciaux mixtes, en utilisant une version simplifiée à deux composants de la théorie de l'échantillonnage de Gy's et différents paramètres expliqués dans la légende (Khodier et al.2020).....18

Figure 9 : Fraction massique de polymères de lambeaux de déchets d'équipements électriques et électroniques mesurée dans deux échantillons (Maris et al.2015).....19

Figure 10 : Variabilité d'échantillonnage calculée (erreur fondamentale d'échantillonnage) de la fraction massique de polymères (présentée dans la figure précédente) de broyats de déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE). (ABS = acrylonitrile butadiène styrène, HIPS = polystyrène choc, PC = polycarbonate, PA = polyamide, PP = polypropylène, PMMA = polyméthylmetacrylate) 19
Figure 11 : Distribution de la taille des particules en fraction massique (barre bleue) et en nombre (ligne orange), et nombre relatif de particules par classe de taille (ligne violette) pour cinq catégories de déchets (données pour Déchets commerciaux mixtes de Khodier et al.2019) 24
Figure 12 (suite) : Distribution de la taille des particules en fraction massique (barre bleue) et en nombre (ligne orange), et nombre relatif de particules par classe de taille (ligne violette) pour cinq catégories de déchets (données pour Déchets commerciaux mixtes de Khodier et al.2019) 25
Figure 13 : I_{taille} (I_{size}) calculé en fonction du facteur de forme f, de la fraction massique de particule rare de taille S et du rapport de densité des particules et masse volumique apparente des déchets ρ_{part} / $\rho_{apparente}$ (notée ρ / ρ), pour nINC = 50. Lorsque I_{taille} est <1, (particules plus plates, plus fréquentes et de faible densité - en rouge), I_{taille} doit être réglé sur 1. 35
Figure 14 :CV (barres bleues) et concentrations moyennes de 25 éléments (ligne orange) dans les cartes de circuits imprimés (calculées à partir des données de Korf et al.2019) 40
Figure 15 :Approximation de p pour 33 éléments dans les cartes de circuits imprimés par les concentrations min / moyenne / max de la population (calculée à partir des données de Korf et al. 2019) 40
Figure 16 : CVanalyse des déchets solides municipaux mélangés à des pneus déchiquetés (ci-dessus) et du bois de démolition (ci-dessous) (données EN 15413).....43
Figure 17 : (haut) CVr de déchets solides municipaux mélangés à des pneus déchiquetés (données EN 15413). Les éléments avec CV> 0,2 sont étiquetés en rouge. (bas) Mêmes données en fonction de la concentration moyenne des éléments. 43
Figure 18 : CV d'échantillonnage + analyses (orange) et CVanalyse (bleu) de différents combustibles solides récupérés (données du projet QUOVADIS présentées dans la norme EN 15442) (Moi = humidité, Cal = valeur calorifique) 45

Liste des tableaux

Tableau 1 : Fraction massique (%) de matière dans les déchets commerciaux mixtes, par classe de taille (classe de particule) (Khodier et al.2020) 10
Tableau 2 : CV (%) de la fraction massique de matière dans les déchets commerciaux mixtes, par classe de taille (classe de particules) (Khodier et al.2020). Les CV acceptables (selon les auteurs) <0,2 sont en vert, les CV élevés (0,2 <<0,5) sont en rose et les CV inacceptables (> 0,5) sont en rouge. 10
Tableau 3 : les CV recalculés à partir de la répartition des concentrations d'éléments individuels (n = 10) dans chaque classe de taille sont présentés, avec les CV> 0,5 surlignés en rouge.....13
Tableau 4 : Analyses d'échantillons répétées de déchets commerciaux mixtes (toutes classes de taille), concentrations minimales, médianes, moyennes, maximales (mg / kg), écart-type (s_x), CV et test de distribution normale (recalculé à partir de Viczek et al. (2019) et Khodier et al. (2020)).....13
Tableau 5 : Construction logique d'un échantillon représentatif de déchets granulaires 22
Tableau 6 : Tableau récapitulatif du nombre de particules dans un échantillon représentatif 23
Tableau 7 : Distribution de la taille des particules, densités, fraction rare de taille et masse d'échantillon représentative par particules de taille rare de 5 déchets (par D_{95} décroissant).....25
Tableau 8 : Comparaison de la masse d'échantillon représentative par concentration et par taille pour 5 déchets. La taille maximale est colorée.....26
Tableau 9 : Réduction de la taille pour avoir un échantillon de laboratoire de 20 kg de l'étape 1 à l'étape 2.....27
Tableau 10 : D_{95} pour des échantillons de laboratoire représentatifs de 20 kg et différents «p» 28
Tableau 11 : Densités et distribution granulométrique de 11 échantillons de déchets (par rapport D_{95} / D_{05} croissants).....37
Tableau 12 : Exemples de taille d'un échantillon représentatif (p et n) pour les PBDE, le HBCDD et les PCCC basés sur les options LPCL et les concentrations fonctionnelles (FC) (Vencovsky et al. 2020)38
Tableau 13 : Approximation de p pour 7 éléments dans les digestats agro-industriels et municipaux en Italie (données de Beggio et al.2019).....40

Résumé

La théorie de l'échantillonnage représentatif des déchets granulaires en termes de nombre de particules a été développée pour les particules présentant des concentrations en élément ou substance à doser peu représentées parmi la gamme de concentration présente dans les particules, appelées par la suite « particules rares en concentration », typique des distributions de concentration asymétriques observées dans les déchets. Ce rapport étend cette théorie de l'échantillonnage représentatif en termes de nombre de particules à celles dont la taille est notablement peu représentée dans l'échantillon, que nous appellerons « rares en taille ». Dans le « nombre de particules » dérivé de la distribution binomiale et utilisé dans les normes d'échantillonnage des déchets et, de fait, dans la théorie de l'échantillonnage de Gy telle qu'utilisée dans la pratique dans les déchets, la taille des particules et la concentration ne sont pas prises en compte simultanément et explicitement. Néanmoins, selon de nombreuses publications dédiées à de nombreux déchets, la composition et le matériau des grosses particules sont différents de la composition et du matériau des petites particules, mais sont en pratique inconnus ou ignorés pour l'échantillonnage.

Une solution est proposée : calculer la taille d'un échantillon représentatif avec les particules rares en concentration et en taille en utilisant la même théorie d'échantillonnage par le nombre de particules, basée sur le tirage statistique de particules à propriétés binaires. Le tirage de particules binaires (ayant ou non la propriété d'intérêt : une concentration donnée, une taille donnée… transformant conceptuellement une variable continue comme la concentration en une propriété binaire) est décrit depuis le XVIIème siècle par la distribution binomiale. Un rapport précédent (Ineris 2020) indiquait que le nombre de particules « n » dans un échantillon représentatif devrait être de 100 / p, « p » étant la fréquence des particules rares, pour obtenir une variabilité des résultats de 10%. Cette approche simple et statistiquement valide s'applique facilement à la taille des particules et est comparée à 5 cas réels (à partir de 12 échantillons) avec une distribution granulométrique homogène ou hétérogène. Les échantillons de déchets préparés de catégorie identique (résidus de broyage automobile, mâchefers d'incinérateurs municipaux, granulats récupérés) mais d'origines différentes présentent des distributions granulométriques très proches.

Plus difficile est la transformation du nombre de particules en une masse. Pour l'approche de concentration, la dimension des particules du 95ème centile en masse est utilisée, avec un paramètre légèrement atténuant comme facteur de forme *f* et le facteur granulométrique g. La masse d'échantillon qui en résulte contient jusqu'à 10 000 fois plus de particules que n = 100 / p en présence de fines. Pour l'approche taille, la masse des déchets est calculée à partir de la masse individuelle mesurée de la fraction granulométrique rare et de la fraction massique mesurée de ces particules rares, sans hypothèse. Une autre différence entre les deux approches est que l'exigence de fréquence des particules concentrées « p » est en pratique plus faible ($p \leq 0{,}01$ - 0,0001 en fraction pour les distributions hétérogènes) que la fraction de taille rare S pratiquement mesurée dans les déchets ($S \geq 0{,}01$ en fraction). Pour quatre déchets hétérogènes en taille, la masse d'un échantillon représentatif par concentration ($p = 0{,}01$ pour les déchets commerciaux mixtes, $p = 0{,}001$ pour les résidus de broyage automobile, les mâchefers et les agrégats récupérés) est plus grande mais du même ordre de grandeur que la masse d'un échantillon représentatif par taille. Pour les broyats homogènes de déchets d'équipements électriques et électroniques, les deux méthodes calculent la même taille d'échantillon représentatif pour $p = 0{,}05$, qui est une valeur réaliste pour les plastiques non triés.

L'évaluation de « p » (la fréquence de la particule avec la propriété d'intérêt) est critique. Des solutions pratiques à partir des concentrations fonctionnelles et limites des substances dans les produits et déchets et à partir des données de population sont proposées et illustrées. Comme la propriété d'intérêt doit être connue particule par particule, des analyseurs d'éléments en ligne (éventuellement couplés à une machine de tri) ou un séparateur de fraction de matière sur bande transporteuse sont recommandés pour quantifier un grand nombre de particules et évaluer correctement p lorsqu'il est faible ($p < 0{,}01$), ce qui peut être le cas des matières premières secondaires dans l'économie circulaire.

Pour les opérations de prélèvement de déchets hétérogènes en concentration ou en taille (déchets ménagers, meubles, équipements), un échantillon représentatif ne peut être réalisé qu'après réduction de taille dans les installations de traitement des déchets. Il est facile de calculer qu'un échantillon de laboratoire de 20 kg doit avoir une granulométrie maximale de 10 à 20 mm pour contenir 100 000 particules de cette taille (sans tenir compte des fines). Pour de nombreux déchets, cette réduction de taille est déjà pratiquée (DEEE, véhicules hors d'usage, combustible solide de récupération).

Abstract

The theory of representative sampling of granular waste in terms of number of particles has been developed for the particles rare in concentration, typical of skewed concentration distributions observed in waste. This report extends this theory of representative sampling in terms of number of particles to the one rare in size. In the “number of particles” derived from binomial distribution and used in waste sampling standards and in the Gy’s Theory Of Sampling (TOS) as used in practice in waste, the particle size and the concentration are not simultaneously and explicitly considered. Nevertheless, according to numerous publications with many wastes, the composition and material of large particles are different from the composition and material of small particles, but in practice is not known or ignored for sampling. A solution is offered: to calculate the size of a representative sample with the rare particles in concentration and in size using the same theory of sampling with the number of particles, based on the statistical drawing of particles with binary properties (having or not having the property of interest: a given concentration, a given composition… conceptually transforming a continuous variable like concentration into a binary property), as described by the binomial distribution. A previous report has stated that the number of particles “n” in a representative sample should be 100/p, “p” being the frequency of rare particles. This simple and statistically valid approach is easily applied to the size of the particles and is compared with 5 real cases (from 12 samples) with homogeneous and heterogeneous particle size distribution. The samples of identical category (automotive shredder residue, shreds of waste of electrical and electronic equipment, municipal incinerator bottom ashes, recovered aggregates) from different origins show very close granulometric distributions.

More difficult is the transformation of the number of particles into a mass. For the concentration approach, the particle dimension of the 95th centile in mass is used, with some mildly mitigating parameter as the form factor f, and the granulometric factor g. The resulting sample mass contains up to 10 000 times more particles than n = 100/p when fines are present. For the size approach, the mass of the waste is calculated from the measured individual mass of the rare size fraction and the measured mass fraction of these rare particles, without overestimating hypotheses. Another difference in the two approaches is that the requirement for the frequency of concentrated particles “p” is in practice lower (≤ 0.01 – 0.0001 in fraction for heterogeneous distributions) than the practically measured rare size fraction in waste (≥ 0.01 in fraction). For four size-heterogeneous waste, the mass of a representative sample by concentration (p=0.01 for mixed commercial waste, p = 0.001 for automotive shredder residue, bottom ashes and recovered aggregates) is larger but in the same order of magnitude than the mass of a representative sample by size. For the homogeneous shreds of waste of electrical and electronic equipment, the two methods calculate the same size of representative sample for p = 0.05, which is a realistic value for unsorted plastics.

The assessment of “p” (the frequency of particle with the property of interest) is therefrom critical. Practical solutions from functional and limit concentrations for substances in products and waste and from population data are proposed and illustrated with published data. As the property of interest should be known particle per particle, on-line element analysers (eventually coupled to a sorting machine) or material fraction separator on conveyor belt are recommended to quantify a large number of particles and assess correctly p when it is low (< 0.01), which is the case for secondary raw material in the circular economy.

For the sampling operations of heterogeneous waste in concentration or in size (household waste, furniture, equipment), a representative sample can only be achieved after size reduction in the waste processing facilities. It is easily calculated that a laboratory sample of 20 kg should have a maximum particle size of 10-20 mm to contain 100 000 particles of this size (without considering the fines). For many wastes, this size reduction is practiced already (vehicles, WEEE, solid recovered fuel).

Pour citer ce document, utilisez le lien ci-après :

Institut national de l’environnement industriel et des risques, Echantillonnage des déchets solides (2) : Echantillon représentatif par les particules rares en taille, Verneuil-en-Halatte : Ineris-21-200356-2520751-v1.0, 05/03/2021.

Mots-clés :

Échantillonnage ; distribution asymétrique ; taille des particules ; nombre de particules ; particules rares ; théorie de l'échantillonnage – TOS ; distribution binomiale des tirages au sort ; EN 14899; EN 15002; EN 15413; EN 15442; CEN / TR 15310-1; ISO 11648-2

1 Introduction : échantillonnage par concentration et par granulométrie

La théorie de l'échantillonnage représentatif en termes de nombre de particules a été développée pour les particules rares en concentration (EN 14889, EN 15002, EN 15413, EN 15442). Ce rapport étend cette théorie de l'échantillonnage représentatif en termes de nombre de particules rares en taille.

Dans le « nombre de particules » dérivé de la distribution binomiale et utilisé dans les normes d'échantillonnage des déchets et dans la théorie de l'échantillonnage (TOS) telle qu'utilisée dans la pratique dans les déchets, la taille des particules et la concentration ne sont pas prises en compte simultanément et explicitement. Néanmoins, selon de nombreuses publications avec de nombreux déchets, la composition et le matériau des grosses particules sont différents de la composition et du matériau des petites particules. Les ordures ménagères et les déchets municipaux en sont un exemple évident. Une raison simple est que de nombreux déchets sont des mélanges d'anciens produits divers. Une autre raison pour les déchets traités est que la différence de comportement durant le procédé de traitement, par exemple le broyage, crée des différences de taille des particules pendant le processus qui produit les déchets ou auquel les déchets sont soumis.

À l'exception des déchets de taille et de concentration avec de très faibles variations, la relation entre la taille et la concentration est généralement inconnue. Alors que les grosses particules peuvent être les plus critiques pour une caractéristique des déchets, leur nombre n'est pas directement pris en compte dans le calcul de la taille d'un échantillon représentatif, et leur fraction numérique est généralement inférieure à celle des particules plus petites. Une solution à cela est proposée ici : calculer la taille d'un échantillon représentatif avec les particules rares en concentration ET en taille en utilisant la même théorie d'échantillonnage avec le nombre de particules, basée sur le tirage statistique de particules à propriétés binaires (ayant ou non ayant la propriété d'intérêt : une concentration donnée, une composition donnée…), comme décrit par la distribution binomiale. Cette question théorique est facilement résolue.

L'étape suivante et en fait la plus grande difficulté pratique est de transformer l'échantillonnage en nombre de particules en échantillonnage en volumes et en masses, en raison de la distribution hétérogène de la forme et de la taille des particules. Quelle est la taille ou la masse moyenne d'une particule lorsque la masse de particule peut varier d'un million ? Des solutions pratiques approchées proposées dans les normes d'échantillonnage des déchets et d'échantillonnage des combustibles solides de récupération sont revues et testées avec 5 cas réels (à partir de 12 échantillons) avec une distribution granulométrique homogène ou hétérogène.

Deux exigences supplémentaires sont prises en compte : le nombre minimal d'incréments lors des opérations d'échantillonnage pour tenir compte de l'hétérogénéité des déchets (pour éviter un échantillonnage incorrect), et la taille minimale de l'instrument d'échantillonnage pour que les grosses particules soient également représentées (pour éviter les erreurs de ségrégation).

Ce rapport est la suite d'un premier rapport « Echantillonnage des déchets solides - Nombre de particules d'échantillons représentatifs en l'absence d'hypothèses de distribution. Rapport Ineris-20-177728-1477888- v2.0 » et Hennebert (2019a, 2020a). Le lecteur est invité à lire ce rapport en premier lieu.

Lorsque des échantillons représentatifs sont prélevés et analysés, les résultats suivent une distribution normale (premier rapport de cette série). L'intervalle de confiance de 95% des valeurs est alors [$x-1{,}96\ s_x$; $x + 1{,}96\ s_x$], x étant la moyenne et s_x étant l'écart-type de la moyenne. Si le coefficient de variation $CV = s/x > 0{,}5$, l'intervalle de confiance a une borne inférieure nulle ou négative, et la moyenne n'est pas différente de zéro. Or cela ne correspond pas à la réalité. Pour cette raison, dans ce rapport, des analyses répétées d'échantillons avec $CV > 0{,}5$ signifient que les teneurs moyennes ne sont pas normalement distribuées, et que donc ces échantillons contiennent ou non lors des répétitions une proportion de particules de concentration élevées, qui créent ces distributions non-normales. En d'autres termes, ces échantillons sont trop petits pour être représentatifs.

Figure 1 : Distribution granulométrique hétérogène et auto-ségrégation de matériau granulaire déplacé

2 Exemple de distribution hétérogène de la taille, du matériau et de la concentration des déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019, Khodier et al. 2002)

Ces problèmes d'échantillonnage sont bien illustrés dans deux publications récentes et bien documentées, qui portent sur la même campagne d'échantillonnage. Les déchets commerciaux mixtes ont été collectés (avec un plan d'échantillonnage détaillé), broyés, sous-échantillonnés, triés manuellement par taille et matériau, pesés et sous-échantillonnés pour la composition élémentaire. Ces déchets s'apparentent aux déchets ménagers et font partie des déchets les plus hétérogènes. La procédure d'échantillonnage pour les déchets commerciaux mixtes grossièrement broyés est basée, à la demande des bailleurs de fonds de l'étude, sur la norme empirique autrichienne ÖNORM S 2127 (la masse minimale d'un incrément en kg est de 0,06 fois la taille des particules du 95ème centile en mm, avec un minimum de 10 incréments par 200 t). Si l'on comprend bien l'article, 7 * 241 kg (± 1 750 kg) de déchets grossièrement déchiquetés ont été échantillonnés, et une partie de cette masse a été sous-échantillonnée. Pour la détermination des matériaux, ces échantillons ont été triés mécaniquement en 9 classes de taille et chaque classe triée manuellement en 9 classes de matériau, en 10 répétitions. Pour la composition chimique, 15 éléments ont été analysés dans 10 répliques de déchets reconstitués par classe de taille (mais pas par fraction de matière). Les deux publications complémentaires présentent des données sur la distribution des matériaux par classe de taille et la distribution des éléments par classe de taille.

Figure 2 : Broyage sur site de déchets commerciaux mixtes bruts (à gauche), andain pour la réduction de masse des déchets broyés (à droite) (Khodier et al.2020)

<u>CV (coefficient de variation) de la fraction de matière par classe de taille</u>

La fraction massique moyenne des classes de taille et des classes de matériau est présentée dans le Tableau 1 et leurs CV dans le Tableau 2. Les fractions de matériaux sont les métaux (ME), le bois (WO), le papier (PA), le carton (CB), les plastiques 2D (2D), plastiques 3D (3D), matière inerte (IN), textiles (TX) et fraction résiduelle (RE). La variabilité standard relative (RSV) est un autre nom pour l'écart type relatif (RSD) ou coefficient de variation (CV), qui est égal à l'écart type divisé par la moyenne. L'écart-type est la racine carrée de la variance. La variance est la somme des carrés des écarts à la moyenne, divisée par le nombre d'observations moins un. Il peut être exprimé en fraction (fraction de 1) ou en pourcentage. Dans ce rapport, les CV sont exprimés tout au long en fraction de 1 pour éviter tout facteur de conversion de pourcentage en fraction (par exemple 10% = 0,1).

Tableau 1 : Fraction massique (%) de matière dans les déchets commerciaux mixtes, par classe de taille (classe de particule) (Khodier et al.2020)

Table 2 Weighted means of particle size–material fractions' mass shares

Particle class [mm]	ME (%)	WO (%)	PA (%)	CB (%)	2D (%)	3D (%)	IN (%)	TX (%)	RE (%)	Sum (%)
0–5	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	17.1[a]	17.1
5–10	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	6.5[a]	6.5
10–20	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	0.0[a]	11.0[a]	11.0
20–40	0.7	1.4	0.8	2.1	0.4	2.3	2.1	0.1	2.2	12.1
40–60	0.8	1.8	0.9	2.5	0.5	2.0	1.0	0.1	2.2	11.8
60–80	1.0	2.0	1.0	2.1	0.7	2.3	0.5	0.5	2.2	12.3
80–100	0.7	1.0	0.7	1.3	0.6	1.7	0.2	0.4	1.4	7.9
100–200	1.0	0.9	0.9	4.7	2.2	3.3	0.4	1.7	2.6	17.6
200–400	0.1	0.0	0.0	0.2	1.1	0.7	0.0	1.1	0.7	3.8
Sum	4.4	7.1	4.3	12.8	5.5	12.2	4.1	3.9	45.8	100.0

[a]Particle size fraction was not sorted: complete material was assigned to the residual fraction with: metals (ME), wood (WO), paper (PA), cardboard (CB), plastics 2D (2D), plastics 3D (3D), inert material (IN), textiles (TX) and residual fraction (RE)

Les fractions de matériaux sont par valeurs décroissantes : fraction résiduelle (45,8%), carton (12,8%), plastiques 3D (12,2%), bois (7,1%), plastiques 2D (5,5%), métaux (4,4%), papier (4,3%), matière inerte (4,1%) et textiles (3,9%). Les classes de particules les plus représentées sont 100-200 mm (17,6%) et 0-5 mm (17,1%). Les particules sont hétérogènes en matière et en taille.

Tableau 2 : CV (%) de la fraction massique de matière dans les déchets commerciaux mixtes, par classe de taille (classe de particules) (Khodier et al.2020). Les CV acceptables (selon les auteurs) <0,2 sont en vert, les CV élevés (0,2 <<0,5) sont en rose et les CV inacceptables (> 0,5) sont en rouge.

Table 3 RSV values

Particle class [mm]	ME (%)	WO (%)	PA (%)	CB (%)	2D (%)	3D (%)	IN (%)	TX (%)	RE (%)	Sum (%)
0–5	-	-	-	-	-	-	-	-	12.3	12.3
5–10	-	-	-	-	-	-	-	-	12.3	12.3
10–20	-	-	-	-	-	-	-	-	10.4	10.4
20–40	41.4	17.7	24.3	39.3	18.4	17.1	19.7	29.3	22.7	11.6
40–60	47.3	21.5	16.8	25.6	14.2	8.7	37.2	43.4	16.4	8.8
60–80	39.4	23.3	22.9	18.1	17.7	10.0	49.9	30.4	8.9	8.1
80–100	62.0	34.7	38.0	14.2	19.3	17.5	210.7	43.4	17.2	7.7
100–200	74.0	47.7	69.0	21.6	28.9	35.2	131.8	40.9	40.0	10.9
200–400	153.0	230.9	203.9	126.2	38.3	39.8	-	42.9	52.2	28.8
Sum	16.4	18.3	10.5	15.0	16.6	12.1	31.2	26.6	3.6	0.0

RSV < 20% | 20% ≤ RSV < 50% | RSV ≥ 50%

La variabilité diminue lorsque la fraction massique augmente. 26 fractions sur 57 (6 classes de taille plus grandes pour 8 classes de matériau et 9 classes de taille pour la fraction résiduelle) ont une fraction massique <1%. Les répétitions de mesures des fractions massiques pour ces fractions « rares » ont une plus grande variabilité.

Les CV extrêmes (soulignés en rouge dans le tableau) se produisent pour les classes de grandes dimensions 80-100 mm, 100-200 mm et 200-400 mm, et pour les classes de matériaux métal, papier, inerte, bois, carton et résidu : ces fractions de grosses particules ne contiennent pas « assez » de particules dans les échantillons de 240 kg. La variabilité globale de la masse de chaque classe de taille ou classe de matériau est plus faible : ils contiennent plus de particules dans les 240 kg. Pour la classe de taille, la plus grande (200 - 400 mm) est la plus variable en poids (CV = 0,288). Pour les classes de matériaux, les inertes et les résidus sont les plus variables en poids (CV = 0,312 et 0,266,

respectivement). Comme estimé par les auteurs, de nombreuses mesures de la fraction massique par matériau et par taille sont trop variables (CV de 2,31 pour la fraction massique de bois [0,2 m - 0,4 m] par exemple), en raison d'échantillons trop petits dans ces cas.

Après échantillonnage, tri et pesée, la variabilité d'échantillonnage en fonction de la taille des particules a été calculée ex post par les auteurs avec la « Theory Of Sampling » (TOS) de Gy et Wavrer (simplifiée) et décrite entre autres dans la norme danoise d'échantillonnage « horizontal » (signifiant général) DS 3077. La variabilité des résultats et son origine sont examinées dans le document, en utilisant ex post les catégories d ' " erreurs " de Gy (variabilité). La conclusion des auteurs est que les échantillons auraient dû être plus grands en masse. Cette approche est présentée et discutée au chapitre 3 de ce rapport.

Concentration des éléments dans les classes granulométriques

Les échantillons reconstitués par classe de taille ont été analysés pour la concentration des éléments (Viczek et al. 2019). La concentration des éléments avec la classe de taille montre différents modèles : concentration (légèrement) décroissante à mesure que la taille augmente (As, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, Sn, V, W), pas clairement influencée par la taille (Pb, Ti, Zn), concentration croissante avec la taille des particules (Cd, Cl, Sb). Les trois cas sont illustrés pour un élément dans les figures suivantes.

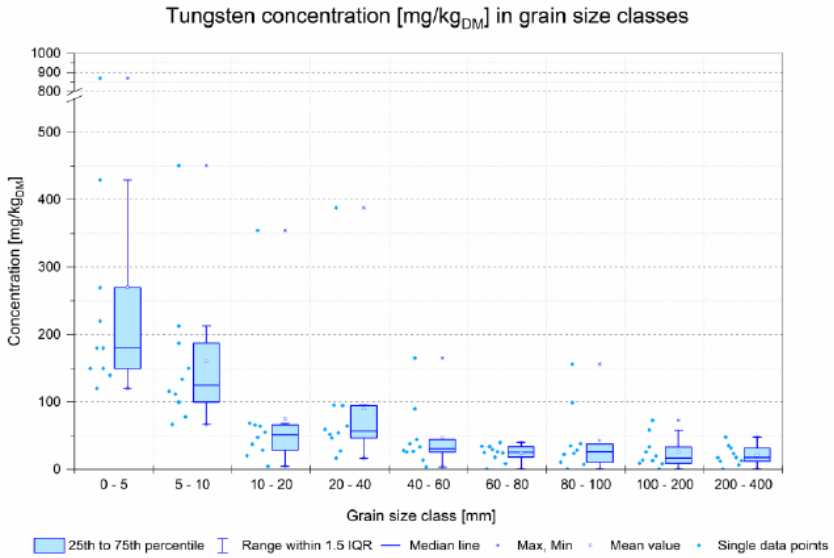


Figure 9. Tungsten concentration (in mg/kg dry mass) of different grain size classes of mixed commercial waste.

Figure 3 : Distribution de la concentration de tungstène avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019)

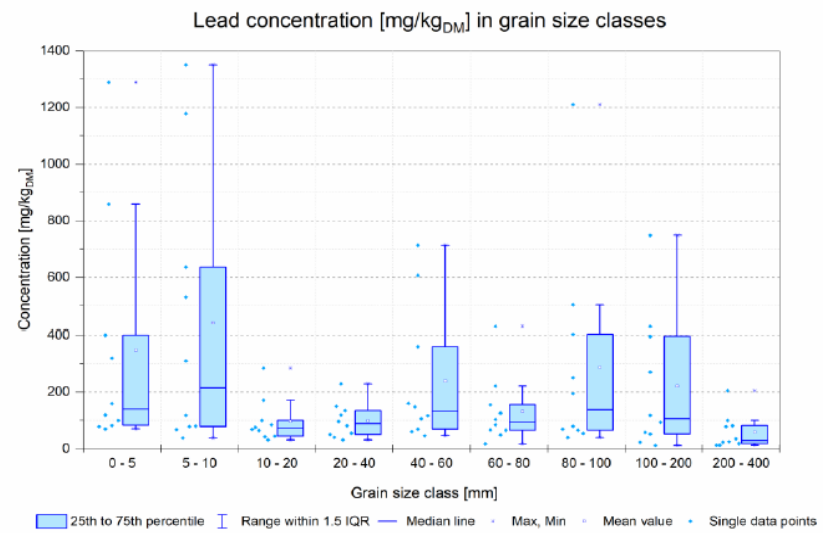


Figure 10. Lead concentration (in mg/kg dry mass) of different grain size classes of mixed commercial waste.

Figure 4 : Distribution de la concentration de plomb avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019)

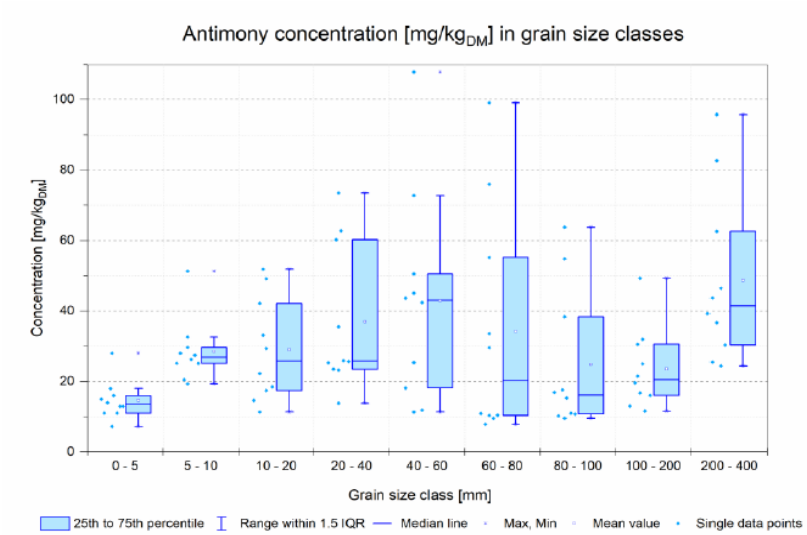


Figure 15. Antimony concentration (in mg/kg dry mass) of different grain size classes of mixed commercial waste.

Figure 5 : Distribution de la concentration d'antimoine avec classe de taille dans les déchets commerciaux mixtes (Viczek et al. 2019)

Les auteurs ont mentionné que « *il faut également noter que les pièces métalliques séparées ne faisaient pas partie de l'analyse dans des fractions de granulométrie plus importante, car elles ont été éliminées lors de la préparation des échantillons, ce qui explique dans une certaine mesure les concentrations décroissantes de ces éléments dans les plus grandes classes de taille.* »

Pour cette étude, des données individuelles (10) de concentration en éléments (15) pour chaque classe de taille (9) ont été reconstruites à partir des chiffres de la publication en utilisant un logiciel (total 1350 données) et leur CV calculé. Il convient de noter que les concentrations de cuivre n'ont pas été publiées. Elles sont probablement inacceptables, car le cuivre élémentaire (des fils électriques en cuivre et des cartes de circuits imprimés) n'est pas fragmentable par broyage car il est malléable. La création de particules qui est nécessaire avant la réduction de la masse d'un échantillon ne fonctionne pas sur site ou en laboratoire.

CV des teneurs en éléments par classe de taille (recalculés)

La concentration recalculée de l'élément lors des 10 répétitions de la mesure de la concentration de l'élément est présentée dans le tableau 3.

Tableau 3 : les CV recalculés à partir de la répartition des concentrations d'éléments individuels (n = 10) dans chaque classe de taille sont présentés, avec les CV> 0,5 surlignés en rouge

Size class (mm) / Element	As	Co	Cd	Cl	Cr	Fe	Hg	Ni	Pb	Sb	Sn	Ti	V	W	Zn	n CV of 15 elements > 0.5
0-5	0.32	0.20	0.64	0.21	0.31	0.37	0.70	0.33	1.18	0.38	1.40	0.11	0.48	0.84	0.14	5
5-10	0.44	0.15	1.14	0.29	0.16	0.26	0.45	0.14	1.10	0.31	0.76	0.17	0.52	0.69	0.70	6
10-20	0.33	0.13	0.82	0.22	1.49	0.25	0.63	1.28	0.80	0.50	0.54	0.22	0.61	1.35	0.23	9
20-40	0.52	0.55	1.47	0.43	0.72	0.67	0.67	0.66	0.64	0.56	0.39	0.24	0.40	1.20	0.35	10
40-60	0.35	1.70	1.72	0.43	0.45	0.71	0.66	0.52	1.00	0.70	1.16	0.26	0.35	1.02	0.32	9
60-80	0.32	0.30	2.08	0.44	1.17	0.53	0.21	1.25	0.90	0.94	0.52	0.40	0.49	0.49	0.33	7
80-100	0.59	0.87	1.34	0.52	0.67	0.98	0.53	0.89	1.26	0.81	0.91	0.24	0.48	1.15	0.47	12
100-200	0.40	0.26	1.39	0.75	0.75	0.24	0.38	0.31	1.09	0.48	0.46	0.34	0.75	0.93	0.45	6
200-400	0.45	0.79	1.85	0.88	1.71	0.34	0.16	0.87	1.02	0.50	1.30	0.35	0.77	0.69	0.52	10
n CV of 9 size classes > 0.5	2	4	9	3	6	4	5	6	9	5	7	0	4	8	2	

Toutes les classes de taille contiennent de 5 à 12 éléments (sur 15) avec CV> 0,5. La plus variable est la classe [80 - 100 mm], suivie par les [20 - 40 mm] et [200 - 400 mm]. Il semble qu'il n'y ait pas de modèle logique de variabilité avec la taille des particules.

Tous les éléments sauf Ti sont représentés dans 2 à 9 classes de taille (sur 9) avec CV> 0,5. Cd et Pb ont un CV> 0,5 dans toutes les classes de taille : ces éléments dangereux sont très inégalement répartis en particules de matériaux différents dans chaque classe de taille. Les éléments suivants les plus variables sont W, Sn, Cr et Ni.

CV de la concentration d'éléments pour toutes les classes de taille

Les concentrations moyennes pour toutes les classes de taille ont été recalculées avec les concentrations individuelles et avec les fractions massiques de Khodier et al. 2020, ainsi que leur CV (Tableau 4).

Tableau 4 : Analyses d'échantillons répétées de déchets commerciaux mixtes (toutes classes de taille), concentrations minimales, médianes, moyennes, maximales (mg / kg), écart-type (s_x), CV et test de distribution normale (recalculé à partir de Viczek et al. (2019) et Khodier et al. (2020))

Element (mg/kg) / Repetition	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		min	median	mean	max	s	CV	Normality
Fe	29957	30795	44682	42692	57324	57507	42957	39330	31370	29320		29320	41011	40593	57507	10623	0.26	
Cl	5200	8200	5800	8600	6300	6400	11300	7600	8100	6400		5200	7000	7400	11300	1800	0.24	
Ti	1714	1765	1807	1788	2237	2486	2059	1870	1827	1588		1588	1817	1914	2486	270	0.14	
Zn	288	303	396	391	428	362	338	377	297	310		288	350	349	428	49	0.14	
Pb	62	68	181	226	351	504	356	255	99	77		62	203	218	504	150	0.69	
Sn	81	93	85	152	308	153	391	98	81	82		81	96	152	391	109	0.72	No
Cr	99	107	95	217	308	158	130	111	82	104		82	109	141	308	71	0.50	No
W	53	49	58	93	100	143	269	55	61	45		45	59	93	269	69	0.75	No
Ni	41	46	55	103	84	69	44	44	44	36		36	45	57	103	22	0.39	No
Sb	20	19	34	30	30	44	42	34	18	20		18	30	29	44	10	0.33	
V	12.3	8.3	15	17	12.2	11.7	10.6	14.8	8.1	12.4		8.1	12.3	12.2	17	2.8	0.23	
Co	6.8	7.6	8.1	9.6	17	12	7	9.5	7.6	7.5		6.8	7.9	9.3	17	3.1	0.34	No
As	7.8	6	10.2	9.9	7.9	6.7	8.7	9.1	6.8	6.4		6	7.8	7.9	10.2	1.5	0.18	
Cd	0.91	0.58	1.38	2.7	0.94	5.83	7.12	2.11	0.38	0.82		0.38	1.16	2.28	7.12	2.34	1.03	No
Hg	0.41	0.4	0.39	0.52	0.83	0.99	0.51	0.38	0.5	0.37		0.37	0.46	0.53	0.99	0.21	0.40	No

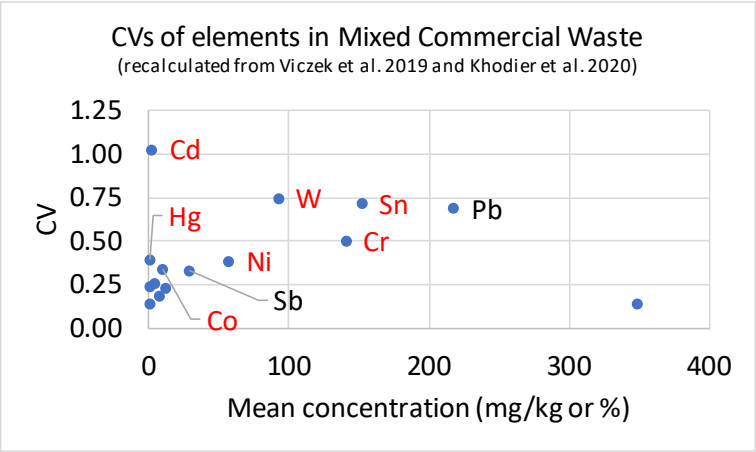


Figure 6 : Coefficients de variation de 15 éléments dans les déchets commerciaux mixtes (recalculés à partir de Viczek et al. 2019 et Khodier et al. 2020)

Cinq éléments (Cd, W, Sn, Pb, Cr) sur 15 ont un CV> 0,5, et 4 d'entre eux ne sont pas normalement distribués. Au total, 7 éléments (Cd, W, Sn, Cr, Hg, Ni, Co - marqués en rouge) ne sont pas normalement distribués (Figure 6). Pb présente un CV élevé (0,69) mais est normalement distribué. Hg, Ni et Co ne sont pas normalement distribués avec des CV de 0,40, 0,39 et 0,34, respectivement.

Les autres éléments sont par CV décroissant Fe, Cl, V, As, Ti et Zn. Les éléments de CV ≥ 0,39 (Cd, W, Sn, Pb, Cr, Hg et Ni) sont asymétriques à droite (test d'Anderson-Darling), par quelques valeurs élevées, ce qui ne rentre pas ou peu dans une distribution normale. Le CV moyen des 15 éléments est de 0,42. Comme mentionné, le cuivre n'a pas été signalé dans cette étude.

Le critère pratique proposé dans Hennebert (2019a) pour une distribution non normale de CV> 0,5 est confirmé par cette publication. Si CV> 0,5, l'intervalle de confiance pour 95% des données de distribution normale comprendra 0 et des valeurs négatives, et la concentration moyenne n'est alors pas différente de zéro avec un niveau de confiance de 95%. Les résultats ne sont pas utilisables. En pratique, cette situation se présente lorsque les échantillons ne contiennent pas « assez » de particules pour capturer l'hétérogénéité de la population de manière reproductible : les particules rares qui sont critiques pour la concentration moyenne dans ces distributions non normales.

<u>Conclusion de cette étude de cas de distribution hétérogène en concentration et en taille</u>

On peut conclure de cette étude de cas que dans les déchets :

- des particules de tailles différentes et de matériaux différents peuvent avoir ou non des concentrations d'éléments différentes, ce qui est souvent supposé dans les déchets, mais rarement mesuré (bien illustré dans ces deux articles) ;
- la détermination empirique de la masse des échantillons (comme dans la norme autrichienne utilisée dans cette campagne) peut donner une variabilité des mesures répétées pour les fractions rares (moins nombreuses) élevées et jusqu'à des valeurs > 0.5, soit un intervalle de confiance de 95% des valeurs incluant zéro, et rendant la mesure inutilisable (voir introduction).

Quel devrait être alors un échantillon représentatif tenant compte de l'hétérogénéité des concentrations et de l'hétérogénéité des tailles ?

3 L'approche de la « Théorie de l'échantillonnage » (Theory of Sampling - TOS) de Pierre Gy

Dans les industries minérales, des séries de mesures sont effectuées à de nombreuses étapes de production et de transport pour déterminer et contrôler la qualité des minéraux. La théorie de l'échantillonnage (TOS) de Pierre Gy (Gy 1982, Gy 2004a, b, c, d) est construite sur la décomposition de la variance totale de mesures répétées dans différentes sources de variance. Cela se fait mathématiquement en divisant la somme du carré des différences de chaque mesure avec la moyenne en sous-sommes dont l'addition est égale à la somme globale. Cette théorie a été explorée pour les déchets par Pitard (1993) et par USEPA (2002) sans succès et est présentée dans une norme au Danemark (DS 3077 Échantillonnage représentatif - Norme horizontale). « Horizontale » signifie que sa portée revendiquée est très large. Dans ce document, les données présentées sont une série de mesures du fer dans les minerais et son variogramme dérivé, et 8 mesures des résidus de contrôle de la pollution atmosphérique provenant d'un incinérateur. Maris et coll. (2016) et Khodier et al. (2020) l'ont appliquée ex post à certains de leurs résultats. La variabilité expérimentale et calculée est une fonction inverse de la taille de l'échantillon, et une fonction inverse de la fréquence de la particule d'intérêt (avec une composition donnée ou une fraction de taille donnée) dans la population. Dans les deux cas, il a été conclu que la variabilité observée dans les échantillons empiriques (par commodité pour les travaux pratiques pour Maris ou par la norme empirique autrichienne d'échantillonnage des déchets pour Khodier) était trop élevée en raison du fait que les échantillons étaient trop petits. Aucune solution pour le calcul d'un meilleur échantillon n'est donnée dans ces deux articles.

Après une brève introduction sur cette théorie revendiquée comme universelle mais maîtrisée uniquement par une poignée de personnes dans le monde, et utilisant de nombreuses variables non significatives pour les déchets avec des relations inter-variables empiriques développées pour les minerais, la présence du nombre de particules « n » et la fréquence des particules d'intérêt « p » dans une version simplifiée des équations de la théorie sera discutée.

La théorie de l'échantillonnage de Gy considère sept types d' « erreur » (variation) associés à l'échantillonnage: erreur fondamentale, erreur de regroupement et de ségrégation, erreur d'hétérogénéité à longue portée, erreur d'hétérogénéité périodique, erreur de délimitation d'incrément, erreur d'extraction d'incrément et erreur de préparation. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur « l'erreur d'échantillonnage fondamentale », qui est liée à « l'hétérogénéité constitutionnelle » du matériau échantillonné. Chaque étape d'échantillonnage et de sous-échantillonnage est une source de variation du résultat final (la concentration moyenne). Des écarts, c'est-à-dire des différences de fractions massiques d'éléments d'intérêt entre les sous-échantillons et les échantillons parents, sont introduits par chaque étape de sous-échantillonnage. Ceux-ci peuvent être aléatoires, si la taille du sous-échantillon est trop petite compte tenu de la taille et de l'hétérogénéité de l'échantillon parent, ou systématiques si par ex. les outils d'échantillonnage ne sont pas appropriés (Rösslein 2017, Haarman 2020). Il convient de noter que la plupart du temps, la concentration moyenne « vraie » n'est pas connue.

L ' « erreur fondamentale d'échantillonnage » (fundamental sampling error - FSE) est la variabilité minimale qui peut être obtenue dans les opérations d'échantillonnage « correctes » et les meilleures analyses de laboratoire ou automatisées. « Erreur » signifie variabilité. La variance relative du FSE est (Gy 2004a) :

$$\sigma^2 = \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_l}\right)\sum_{i=1}^{n} t_i m_i \left(\frac{a_i - a}{a}\right)^2$$

- σ^2 variance relative de l'erreur fondamentale d'échantillonnage
- M_t masse du lot initial de matière à échantillonner
- M masse de l'échantillon, prélevé de façon correcte,
- n nombre de famille
- t_i fraction pondérale de la famille i au sein de l'échantillon
- m_i masse unitaire moyenne d'une particule de la famille i
- a_i valeur de la grandeur étudiée pour la famille i
- a est une valeur estimée de la grandeur étudiée pour l'intégralité du lot (valeur que l'échantillonnage cherche à déterminer)

La composition de chaque classe de la famille de tailles a_i doit être connue. Notez que la variabilité est fonction de la masse d'une particule pour chaque famille m_i divisée par la masse de l'échantillon M. **Ce rapport est l'inverse d'un nombre de particules**.

Une version simplifiée de cette formule est (Wavrer 2020) :

$$\sigma^2 = \left(\frac{1}{M} - \frac{1}{M_l}\right) \cdot c \cdot f \cdot l \cdot g \cdot d^3$$

avec

- c paramètre de constitution minéralogique. Dans une approche simplifiée, c = ρ (1-aL) / aL avec ρ = masse volumique et aL = la concentration de l'analyte dans le lot (exprimée en fraction)
- *f* facteur de forme, rapport de la forme des particules au cube (voir plus loin)
- l facteur de libération pour les minéraux individuels des minerais dans les gangues, non applicable dans les déchets (= 1)
- g facteur granulométrique (voir plus loin)
- d^3 le cube de la taille des particules

Une présentation accessible d'une version simplifiée de la théorie de Gy est présentée dans Khodier et al. (2020). Une autre expression de la formule de Gy pour la détermination de l'erreur d'échantillonnage fondamentale est (Rösslein, 2017) :

$$\sigma_{sampling} = \sqrt{CD^3\left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_l}\right)}$$

où $\sigma_{sampling}$ est l'écart type relatif (RSD) de l'erreur d'échantillonnage fondamentale (écart type absolu divisé par la concentration moyenne de l'analyte dans le lot), D est la taille des particules (limite supérieure à 95% de la distribution granulométrique), M_s est la masse de l'échantillon, M_l est la masse du lot et C est une constante d'échantillonnage qui dépend des propriétés du matériau échantillonné :

$$C = fg\beta c \text{ with } c = \frac{\left(1 - \frac{\alpha_L}{\alpha}\right)^2}{\frac{\alpha_L}{\alpha}}\rho_c + \left(1 - \frac{\alpha_L}{\alpha}\right)\rho_m$$

où :

f est le facteur de forme (cube: 1; plaque: 0,1),

g est le facteur de distribution de taille (grande plage de tailles: 0,25, taille uniforme: 1),

β est le facteur de libération (pas de libération: 0, libération complète: 1),

c est le facteur de constitution,

α_L est la concentration moyenne de l'analyte dans le lot,

α est la concentration moyenne de l'analyte dans les particules critiques,

ρ_c est la densité des particules critiques et

ρ_m est la densité de la matrice particules.

3.1 Comparaison avec l'approche du nombre de particules (distribution binomiale)

Dans cette équation simplifiée, l'écart-type provenant de l'échantillonnage dépend donc du cube de la taille de particule *D*, de l'inverse de la taille de l'échantillon M_s, et du facteur de constitution *c*. M_l est grand et 1 / M_l est petit. « α_L / α » est égal à « p » (Wavrer 2020). « p » à considérer dans les déchets est petit, ce qui signifie que les particules rares sont celles qui déterminent le nombre de particules à échantillonner. Arithmétiquement, les termes (1-α_L / α) et son carré (1-α_L / α)² sont petits et proches de 1. Le facteur arithmétiquement important dans *c* est l'inverse de α_L / α. On considère dans les déchets que *β* = 1, car aucune « libération » d'éléments n'est prise en compte pour les mesures de concentration totale. Le rapport ($f\ g\ \beta\ D^3\ \rho_c\ /\ M_s$) est la masse moyenne des particules (la masse moyenne d'une particule) divisée par la masse de l'échantillon, et est donc l'inverse du nombre de particules. Il est égal à 1 / n.

In fine, nous obtenons dans une version simplifiée de la théorie de l'échantillonnage que σ^2 est une fonction de (1 / n). $(1-p)^2 / p \approx (1-p) / (n.p)$. Ceci équivaut à $n = (1-p) / (CV^2.p)$ dérivé de la variance de dessins répétés ou de particules avec une fréquence p, décrite par la distribution binomiale.

Les deux approches utilisent les mêmes descripteurs de la distribution des concentrations (αL / α; p respectivement) et de la distribution granulométrique (f g D_{95}^3; f g D_{95}^3) pour évaluer le nombre de particules à avoir dans un échantillon [masse d'échantillon / masse moyenne d'un particule = M_s / f g β D^3 ρ_c ; $n = (1-p) / (CV^2p)$] pour mesurer la concentration moyenne avec une variabilité relative donnée (σ^2 ; CV^2). L'équivalence dans un cas simplifié entre la variabilité évaluée par la distribution binomiale et par l'erreur fondamentale d'échantillonnage (« FSE ») est confirmée par le Dr Philippe Wavrer (Wavrer 2020). Il est co-auteur de l'article de Maris et al (2016) et co-fondateur de la méthode française officielle de caractérisation des déchets ménagers MODECOM (Wavrer et al. 2010). Il a proposé une version simplifiée des équations de Gy pour les mélanges où les particules peuvent être caractérisées en mode binaire (étant un matériau donné à 100% ou 0%) (Wavrer 2018 dans Khodier et al. 2020).

« Si la valeur d'espérance pour le nombre de particules critiques dans l'échantillon peut être estimée facilement en fonction de la taille de l'échantillon, la distribution de Poisson ou la distribution binomiale peut être utilisée comme modèle d'échantillonnage pour estimer la variabilité de l'échantillon » (Rösslein 2017). C'est précisément avec cette base mathématique que l'on propose ici de calculer la masse d'un échantillon représentatif avec les particules rares en concentration et en taille.

Il convient de noter que tant dans le TOS simplifié que dans la distribution binomiale, la relation entre la taille des particules et leur concentration n'est pas explicitement considérée. D'après notre expérience, dans de nombreux déchets, la composition et le matériau des grosses particules sont différents de la composition et du matériau des petites particules. L'une des raisons est que les différences, par exemple en termes de broyabilité ou de malléabilité, créent des différences dans la taille des particules pendant le processus qui génère les déchets ou auquel les déchets sont soumis.

À l'exception des déchets mélangés de matières différentes avec chaque taille et gamme de concentration étroites, cette relation est généralement inconnue. Si peu de grosses particules sont les plus importantes en concentration, leur nombre n'est pas directement pris en compte pour le calcul de la taille d'un échantillon représentatif. Une solution est proposée ici : calculer la taille d'un échantillon représentatif avec les particules rares en concentration ET en taille.

Aujourd'hui dans les déchets, l'approche Gy se limite à (i) la caractérisation binaire (matériau 0% ou matériau 100%) et non à des fonctions continues comme concentration d'éléments ou de substances, et (ii) la détermination ex post de l'erreur fondamentale d'échantillonnage (FSE). En pratique, ex post, pour une masse donnée d'échantillon M_s à partir d'un M_t donné, le FSE est déterminé par la part de masse et la masse de particules individuelles d'un composant, ainsi que les parts de masse et les masses individuelles des autres composants. Si le FSE est estimé trop élevé, de nouveaux calculs doivent être effectués avec un M_s plus élevé. Cela correspond en fait au nombre de particules individuelles d'un composant à échantillonner. Il peut être considéré comme une approche de substitution pour sa fréquence en nombre.

En conclusion, il est plus compréhensible et plus facile de déterminer la granulométrie en masse et en nombre, et d'utiliser une loi de distribution simple et une hypothèse de rareté pour déterminer le nombre de particules qui doit être dans un échantillon représentatif, et sa taille. Cette approche des particules en nombre des normes déchets, comme CEN TR 15310-1, EN 15002, EN 15442, est étendue ici à des particules rares en concentration et en taille.

3.2 Application à la répartition du matériau en classes de taille (Khodier et al. 2020)

Les auteurs ont analysé leur variance avec des calculs théoriques de la « Théorie de l'échantillonnage » (TOS).

Fig. 6 RSV and standard deviation versus weighted mean of mass shares

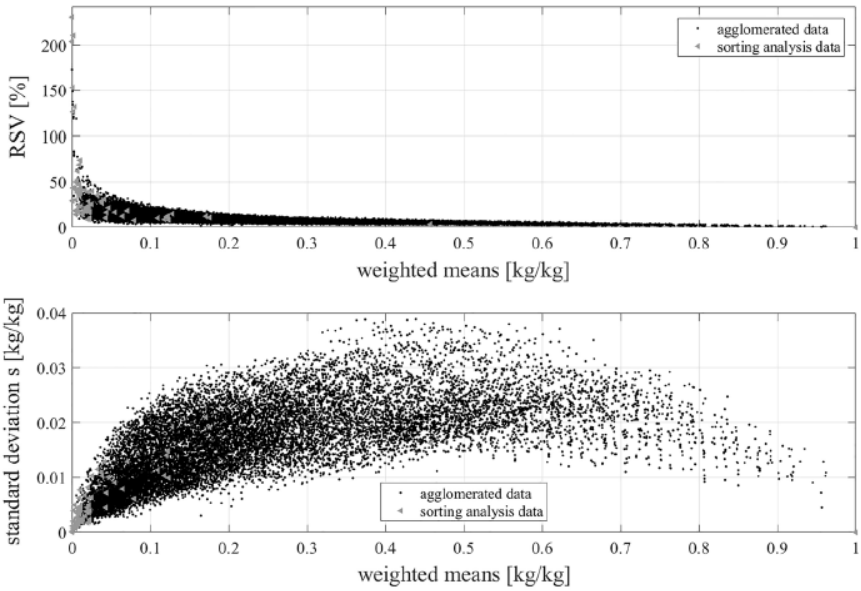


Figure 7 : Coefficients de variation (Variabilité standard relative RSV exprimée ici en %) et écart type de fraction massique par classe de taille et par matière dans les déchets commerciaux (Khodier et al.2020)

Fig. 7 Relative standard error caused by FSE versus mass share of a constituent c of a two-component composition, according to Eq. (7), for different average particle masses m_c of constituent c with a lot mass of 45,000 kg, a sample mass of 240 kg and an average particle mass for the other constituent k of 0.1 kg

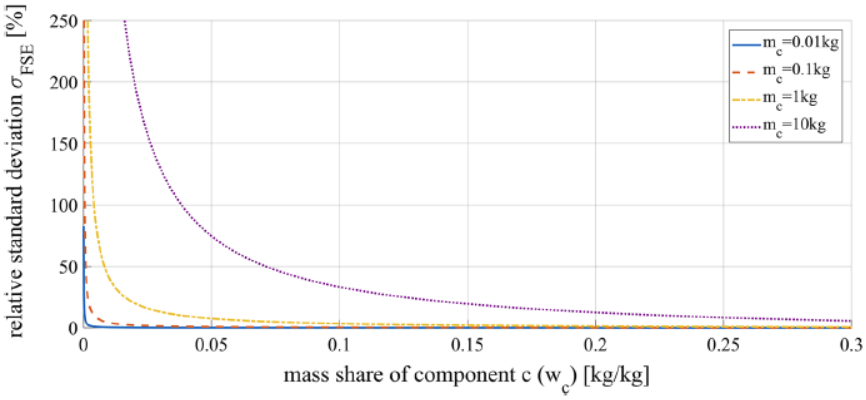


Figure 8 : Coefficient de variation calculé ex post (écart-type relatif exprimé ici en %) de «l'erreur fondamentale d'échantillonnage - FSE» (la variabilité liée à l'échantillonnage des masses de particules) par fraction massique w_c et par masse de particule m_c pour l'ensemble matière dans les déchets commerciaux mixtes, en utilisant une version simplifiée à deux composants de la théorie de l'échantillonnage de Gy's et différents paramètres expliqués dans la légende (Khodier et al.2020)

A partir de la Figure 8, pour un échantillon de 240 kg d'une masse de lot de 45 000 kg, un écart type relatif σ_{FSE} d'environ 0,1 peut être atteint pour des particules de m_c = 0,1 kg (ligne pointillée rouge) si leur part de masse est d'environ 0,005 kg /kg. L'échantillon contiendra 0,005 kg / kg * 240 kg = 1,2 kg de particules de 0,1 kg, soit 12 particules. Pour les particules plus petites (m_c = 0,01 kg - ligne bleue), la part de masse et le nombre de particules ne peuvent pas être estimés à partir du graphique.

De même, un écart type relatif d'environ 0,1 peut être atteint pour des particules de m_c = 1 kg (ligne pointillée orange) si leur part massique est d'environ 0,05 kg / kg. L'échantillon contiendra 0,05 kg / kg * 240 kg = 12 kg de particules de 1 kg, soit 12 particules. Pour les particules de 10 kg (ligne pointillée violette), un écart type relatif de 0,1 ne peut être atteint que si leur fraction massique est d'environ 0,25 kg / kg. L'échantillon contiendra 0,25 kg / kg * 240 kg = 60 kg de particules de 10 kg, soit 6 particules.

L'approche de « l'erreur fondamentale d'échantillonnage » d'un échantillon par Khodier et al. (2020) peut être exprimé en nombre de particules.

3.3 Application à l'échantillonnage de polymères dans les broyats de plastique (Maris et al. 2015)

Maris et coll. (2015) ont identifié des polymères dans des broyats de DEEE. A partir d'un lot de 10 t, 10 incréments de 1 kg ont été collectés et tamisés à 20 mm. Les fines < 20 mm ont été éliminées et les 5,5 kg résultants ont été prélevés comme échantillon de laboratoire, constituant un compromis entre la représentativité et le coût d'analyse considéré comme acceptable par les partenaires du projet. L'ensemble de l'opération a été répété sur un autre lot. Le type d'EEE, le matériau et la composition élémentaire ont été mesurés. La fraction massique des polymères de l'échantillon est présentée et l'erreur d'échantillonnage fondamentale calculée.

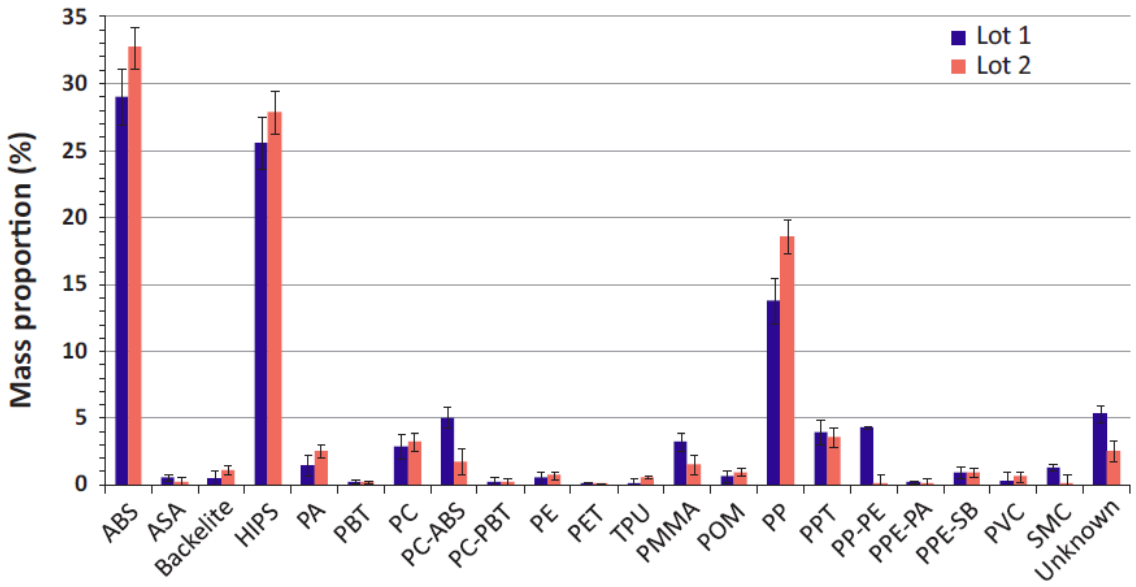


Fig. 3. Plastics composition of two batches of shredded sWEEE and the associated uncertainty.

Figure 9 : Fraction massique de polymères de lambeaux de déchets d'équipements électriques et électroniques mesurée dans deux échantillons (Maris et al.2015)

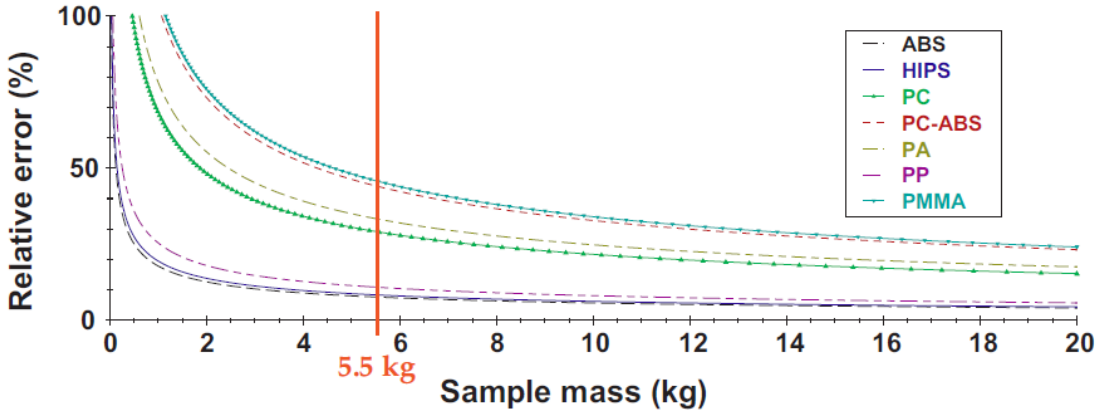


Fig. 4. Fundamental sampling error depending on the size of the sample.

Figure 10 : Variabilité d'échantillonnage calculée (erreur fondamentale d'échantillonnage) de la fraction massique de polymères (présentée dans la figure précédente) de broyats de déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE). (ABS = acrylonitrile butadiène styrène, HIPS = polystyrène choc, PC = polycarbonate, PA = polyamide, PP = polypropylène, PMMA = polyméthylmetacrylate)

Selon cette figure, l'échantillon de laboratoire de 5,5 kg utilisé dans cette étude permet d'évaluer la fraction massique élevée d'ABS (30%), de HIPS (25%) et de PP (15%) avec une erreur relative d'environ 0,1 (le 3 lignes inférieures). Pour une fraction massique plus petite (polymères plus rares, fraction massique entre 2 et 5%), cette taille d'échantillon entraînera des erreurs relatives entre 0,3 (PC), 0,35 (PA) et 0,45 (PC-ABS et PMMA). Pour ces fractions plus rares, des échantillons beaucoup plus grands (axe des abscisses de la figure) doivent être prélevés pour réduire la variabilité.

3.4 Conclusion

Maris et al (2015) et Khodier et al (2020) ont appliqué ex post la « théorie de l'échantillonnage » à certains de leurs résultats. La variabilité expérimentale et calculée ex post est une fonction inverse de la taille de l'échantillon, et une fonction inverse de la fréquence de la particule d'intérêt (avec une composition ou une fraction de taille donnée) dans la population. Dans les deux cas, il a été conclu que la variabilité observée dans les échantillons empiriques (par commodité due à la charge de travail ou par la norme autrichienne d'échantillonnage des déchets) était trop élevée car les échantillons étaient trop petits. Aucune solution pour le calcul d'un meilleur échantillon n'est donnée dans ces deux articles.

4 Proposition de solution : échantillonner avec le nombre de particules rares en concentration et en taille

4.1 Échantillon représentatif par le nombre de particules rares en concentration (normes relatives à l'échantillonnage des déchets, Ineris 2020, Hennebert 2019a)

L'approche développée dans les normes et autres types de documents normatifs (CEN TR 15310-1, EN 15002, EN 15442) pour la taille d'un échantillon représentatif en nombre de particules est basée sur la concentration.

Les distributions de concentration en particules des déchets sont très fréquemment biaisées par certaines particules rares et très concentrées. Pour être représentatif, un échantillon doit contenir ces particules rares dans la même proportion que dans la population. Les déchets granulaires peuvent être conceptualisés comme une collection de particules hétérogènes et l'action de l'échantillonnage comme un tirage aléatoire de particules. Les " tirages " de particules doivent être suffisamment nombreux pour avoir la même composition que les déchets. La probabilité que des tirages répétés de particules à propriété binaire (par exemple ayant ou non une limite de concentration donnée déclenchant les déchets comme dangereux) avec une fréquence « p » dans les déchets d'avoir également une fréquence « p » dans l'échantillon dépend du nombre des tirages « n » et est décrit par la distribution binomiale. A partir de sa variance, le nombre de tirages de particules à avoir pour évaluer « p » avec un coefficient de variation CV (variabilité relative) donné est $n = (1- p) / (CV^2 p)$. Dans Ineris 2020 et Hennebert 2019a, il est démontré qu'un bon CV cible pour l'échantillonnage est celui des analyses des solides en laboratoire avec extraction et quantification, à savoir 10% (0,1 en fraction). Le nombre de particules à avoir dans un échantillon représentatif est alors $n = (1-p) / (0,1^2 p)$, et, comme p est petit, $n \approx 1 / (0,1^2 p) \approx 100 / p$. Logiquement, le nombre total de particules à prélever pour avoir la même proportion de particules dans l'échantillon que dans la population augmente avec leur rareté (l'inverse de leur fréquence p). Le nombre de particules d'intérêt ou de particules rares qui doivent être dans un échantillon pour être représentatif est $n.p \approx 100$. La question est de déterminer p.

La masse d'un échantillon représentatif avec 100 particules rares en concentration est $M_{sam\ par\ concentration} = n_{concentration}$ multiplié par une approximation de la masse moyenne des particules (basée sur la taille des grosses particules $\pi / 6\ D_{95}^3\ f\ g\ \rho_{part}$) (EN 14489, CEN TR 15301- 1, EN 15002, EN 15442), soit :

$$M_{sam\ par\ concentration} = (100 / p_{concentration}).\ \pi/6\ D_{95}^3\ f\ g\ \rho_{part} \quad \textbf{[Equation 1]}$$

- D_{95} est la taille du 95ème centile de masse de particules
- $\pi/6\ D_{95}^3$ est le volume d'une sphère de diamètre D_{95}
- *f* est un facteur de forme, étant le rapport du volume d'une sphère divisé par le volume d'un cube avec la taille du diamètre de la sphère (D_{95}) (EN 15442). La valeur maximale de f est 1. Les petites particules sont plus sphériques et ont un f plus grand, proche de 1
- *g* est un facteur granulométrique permettant de réduire la masse moyenne des particules lorsque la distribution est hétérogène (voir normes), étant 1 si $D_{05} / D_{95} = 1$, jusqu'à 0,25 si D_{05} / D_{95} (CEN / TR 15310-1)

- ($\pi/6\ D_{95}^3\ f\ g$) se rapproche du volume moyen des particules (surestimant le volume en présence de fines)
- ρ_{part} est la densité de la particule (sans vide interparticulaire mais avec vide intraparticulaire) pour convertir le volume en une masse

4.2 Échantillon représentatif par le nombre de particules de taille rare

La même approche peut être utilisée avec les particules rares en taille.

La fraction en nombre de particules rares en taille dans la population (= nombre de particules rares en taille / nombre total de particules) est « p_{taille} ». Le nombre de particules dans les déchets granulaires qui contiennent une particule rare en taille est de 1 / p_{taille} (= nombre total de particules / nombre de particules rares en taille)

Estimation de p_{taille}: le nombre total de particules dans les déchets, est la plupart du temps inconnu. Les petites particules sont si nombreuses qu'il est en pratique hors de la ressource de l'échantillonneur de les compter. Ces nombres peuvent être estimés pour chaque classe de taille en convertissant la masse en un certain nombre de particules avec des hypothèses de géométrie et de densité de particules. Mais pour la classe de taille avec peu de particules, les particules doivent être comptées. Cette fraction est la plupart du temps la plus importante.

Comme un échantillon représentatif doit contenir 100 particules rares, le nombre de particules dans les déchets granulaires qui contiennent 100 particules rares en taille est n_{taille} = 100 / p_{taille} (= 100 x nombre de particules dans les déchets granulaires / nombre de particules rares en taille).

La masse d'un échantillon représentatif avec 100 particules rares en taille « $M_{sam\ taille}$ » est égal à n_{taille} fois une approximation de la masse moyenne des particules. Comme p_{taille} est la plupart du temps inconnu, n_{taille} ne peut pas être calculé, et il est proposé ici de faire une approximation en utilisant directement la fraction massique de particules rares en taille :

- « s » est la masse d'une particule rare en taille (= masse totale des particules rares dans la classe de taille rare / nombre de particules rares dans cette classe de taille)

- « S » est la fraction massique des particules rares en taille (= masse totale des particules rares dans la classe de taille rare / masse de l'échantillon)

- « s / S » est la masse d'échantillon contenant 1 particule de taille rare.

La masse d'un échantillon représentatif avec 100 particules rares en taille est

$$M_{sam\ taille} = 100\ s / S \qquad \textbf{[Equation 2]}$$

En pratique, pour évaluer la distribution granulométrique, de façon empirique, au moins cinq classes de taille doivent être mesurées, et le nombre de particules dans la classe de taille avec le plus petit nombre de particules doit être proche de 100 (pour être représentatif).

4.3 Comparaison de p et S

«p» et «S» ne sont pas équivalents: p est une fraction du nombre de particules rares en concentration et S est une fraction de masse de particules rares en taille. S doit être développé en termes de nombre de particules pour être comparable à p. En pratique, les estimations de p peuvent prendre des valeurs numériques beaucoup plus faibles que les mesures de S. Quelques exemples d'estimation de p sont donnés en Annexe 3, p étant 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} ou même 10^{-6} pour un effet « pépite ». La fraction massique des particules rares en taille (mesurée en laboratoire par la distribution granulométrique) sera dans la gamme des pourcentages et n'atteindra pas des valeurs numériques aussi basses.

Que se passe-t-il si les particules concentrées appartiennent à une classe de taille ? Avec ces deux exigences combinées, quelle que soit la taille des particules concentrées, l'échantillon sera représentatif :

- si les particules concentrées sont " fines ", il y a toujours dans ce cas plus de 10^2-10^4-10^6 particules fines que de grosses particules, et comme le plus grand M_{sam} sera celui calculé en utilisant la taille des grosses particules D_{95} (Eq. 1, M_{sam} est un multiple de D_{95}^3), les fines particules seront toujours " suffisamment " nombreuses ;

- si les particules concentrées sont " grosses ", avec ou sans fines, dans tous les cas l'échantillon calculé contiendra 100 de ces grosses particules (Eq.2, M_{sam} = 100 s / S), sans biais de volume

et de densité, car s est la masse d'une taille de particule rare, et S est la fraction massique de la taille de particule rare.

La meilleure approche pour la concentration serait M_{sam} = 100 c / C, où c serait la masse d'une particule concentrée et C serait la fraction massique des particules concentrées. Mais c et C ne peuvent pas être mesurés en routine aujourd'hui. Avec le développement de mesures optiques combinées de la composition et de la taille des particules individuelles, cette approche pourrait être réalisable à l'avenir.

4.4 Échantillon représentatif sans ségrégation lors des opérations d'échantillonnage

Une troisième exigence liée à la taille des particules est d'éviter la ségrégation des grosses particules lors du prélèvement. Pour cela, l'instrument d'échantillonnage doit avoir une dimension de 3 fois D_{95} dans les trois directions de l'espace (CEN TR 15310-1, EN 15002, EN 15413) et un volume d'au moins $(3D_{95})^3$. Un incrément consiste en une ou plusieurs prises avec l'instrument d'échantillonnage. Un échantillon de laboratoire représentatif est constitué d'un certain nombre d'incréments. Pour une distribution normale, il est recommandé de prélever 20 incréments ou plus (EN 14889). Pour les distributions asymétriques positives, des simulations répétées à partir de jeux de données répliqués de composition de DEEE aboutissent à recommander de prélever au moins 50 incréments (résultats non montrés).

4.5 Réconciliation de la taille d'un échantillon représentatif de déchets granulaires avec des particules rares en concentration, en taille et sans ségrégation

Les constructions logiques présentées dans les paragraphes précédents sont résumées dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5 : Construction logique d'un échantillon représentatif de déchets granulaires

Distributions de concentration et de taille	
Observation	Conséquence pour l'obtention d'un échantillon représentatif
Distributions de concentration et de granulométrie positivement asymétriques	→ Les derniers centiles / pépites de concentration augmentent la moyenne ; les particules rares en taille pourraient avoir des propriétés spécifiques et influencer la concentration moyenne. → Ces deux groupes de particules rares doivent être inclus avec la même proportion dans un échantillon représentatif.
Échantillon représentatif par nombre de particules	→ $n = (1-p)/(CV_p^2.p)$
CVp minimal observable peut être évalué par $CV_{répétabilité\ analyses}$	→ CV_p fixé à $CV_{répétabilité\ analyses} = 0.1$
Le nombre de particules d'intérêt dans un échantillon représentatif est n.p = 100	→ $n.p = (1-p)/CV^2 \approx 1/CV^2 \approx 100$
Le nombre de particules n dans un échantillon représentatif dépend de p	→ n = 100/p

Tableau 6 : Tableau récapitulatif du nombre de particules dans un échantillon représentatif

	Distribution de concentration →	Normale ($CV_{population}$ ou/et $CV_{échantillon} \leq 0.5$)	Non normale ($CV_{population}$ ou/et $CV_{échantillon} > 0.5$)	Non normale ($CV_{population}$ ou/et $CV_{échantillon} > 0.5$)	Inconnue	-
	Distribution granulométrique →	Homogène	-	-	-	Hétérogène : Une fraction massique S de particules est de taille rare
Exigences relatives à l'échantillonnage représentatif ↓	Caractéristiques détaillées ↓	↓	↓	↓	↓	↓
1. Nombre de particules rares	Fréquence des particules rares p ou S	p = 0.1	p = 0.01	p = 0.001	p = limite de concentration / concentration fonctionnelle (voir Annexe 3)	S = fraction massique de particules rares, s = masse d'une particule rare
	Nombre de particules n	$n = 10^3$	$n = 10^4$	$n = 10^5$	n = 100/p	100 particules de taille rare
	Masse d'un échantillon représentatif $M_{sam\ par\ n}$ (kg) : **maximum de [1] et [2]**	$= n\ (\pi/6)\ D_{95}^3\ f\ g\ \rho_{part}$ **[Equation 1]**				$= 100\ s / S$ **[Equation 2]**
Absence de ségrégation pendant les opérations d'échantillonnage [3]	Nombre minimal d'incréments n_{INC}	20	50	50	50	50
	Volume minimal de l'instrument d'échantillonnage (m^3)	$(3D_{95})^3$	$(3D_{95})^3$	$(3D_{95})^3$	$(3D_{95})^3$	$(3D_{lp})^3$
	Nombre minimal d'instrument d'échantillonnage dans un incrément avec les n_{INC} minimaux (pour avoir $M_{sam\ by\ n} = M_{sam\ by\ INC}$)	1	4	40	$(n / 2700\ f\ g)\ (\rho_{part} / \rho_{apparente}) \geq 1$	$(f / 27\ S)\ (\rho_{part} / \rho_{apparente}) \geq 1$
	Masse de l'échantillon équivalent par incréments $M_{sam\ by\ INC}$	$20 \times (3\ D_{95})^3\ \rho_{apparente}$	$50 \times 4 \times (3\ D_{95})^3\ \rho_{apparente}$	$50 \times 40 \times (3\ D_{95})^3\ \rho_{apparente}$	$50 \times (n / 2700\ f\ g)\ (\rho_{part} / \rho_{apparente}) \times (3\ D_{95})^3\ \rho_{apparente}$	$(f / 27\ S)\ (\rho_{part} / \rho_{apparente}) \times (3\ D_{lp})^3\ \rho_{apparente}$
Masse pour analyses et réserves	Masse pour analyses et réserve	Somme des prises d'essai, répétitions et réserve pour toutes les analyses et essais				

- D_{95} est la taille de 95% de l'échantillon en masse, D_{lp} est la plus grande taille de particules
- [1] CEN / TR 15310-1, EN 15002, EN 15413
- [2] équation originale, ce rapport
- [3] Un incrément consiste en une ou plusieurs prises avec l'instrument d'échantillonnage. Un échantillon de laboratoire représentatif est constitué d'un certain nombre d'incréments.
- Le développement des formules qui égalisent M_{sam} par le nombre de particules et M_{sam} par le nombre d'instrument d'échantillonnage et le nombre d'incréments (pour éviter les erreurs de ségrégation) sont présentés en Annexe 1.

5 Application à 5 cas (12 échantillons de déchets)

Les données granulométriques et de densité de 5 déchets ont été utilisées. Les données sur les déchets commerciaux mixtes proviennent de Khodier et al. (2020) en Autriche. Les données de rebuts plastiques de 3 déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ont été mesurées dans des lots de tubes cathodiques et de déchets DEEE en France. Les données sur les résidus de broyage automobile (ASR, 2 broyeurs), les mâchefers d'incinérateur de déchets solides municipaux (BA, 4 incinérateurs) et les agrégats récupérés (composés de mâchefers, de déchets de construction et de démolition et de scories industrielles, RA, 2 installations) ont été mesurés en Italie. Au total, 12 échantillons ont été utilisés.

Pour les DEEE, ASR, BA et RA, les caractéristiques physiques de chaque échantillon (distribution granulométrique, densité) avaient un CV inférieur à 0,02, compatible avec une appartenance à la même catégorie de déchets, donc un seul cas aléatoire est présenté ici pour chaque catégorie de déchets. Une conclusion est que dans ces cas, la caractérisation physique est très similaire pour une catégorie de déchets ou un processus, même à partir de broyeurs (ASR) ou d'incinérateurs (BA) différents.

5.1 M_{sam} par taille

Les caractérisations des cinq déchets sont illustrées par la figure 11 et les calculs des M_{sam} présentés au tableau 7. Les broyats de DEEE sont considérés comme ayant une distribution granulométrique homogène, car les échantillons mesurés ne comportaient pas de fines (figure 11).

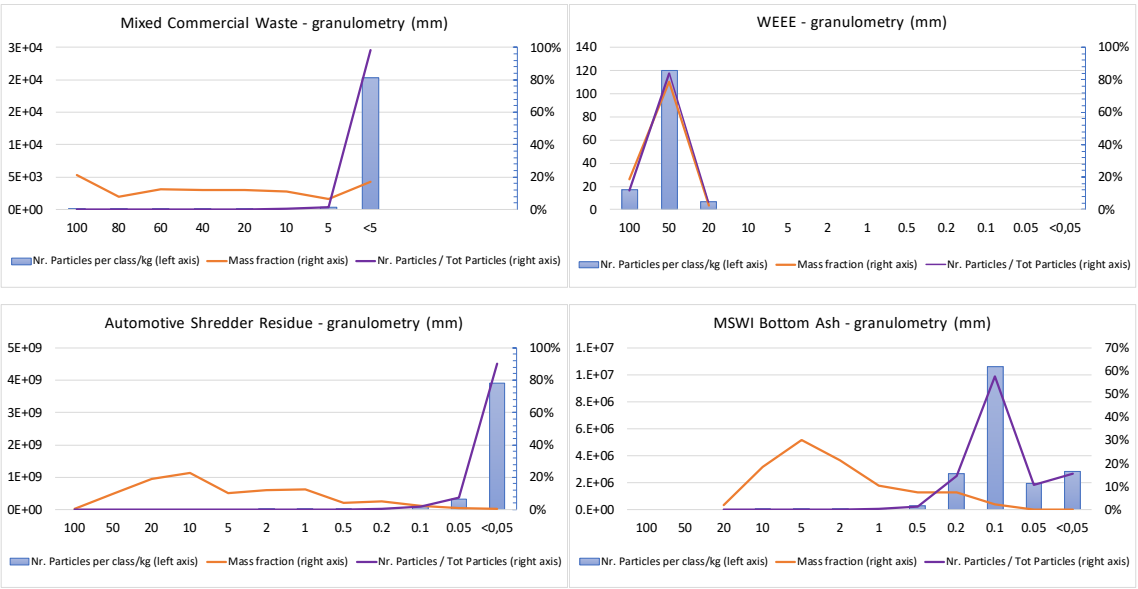


Figure 11 : Distribution de la taille des particules en fraction massique (barre bleue) et en nombre (ligne orange), et nombre relatif de particules par classe de taille (ligne violette) pour cinq catégories de déchets (données pour Déchets commerciaux mixtes de Khodier et al.2019)

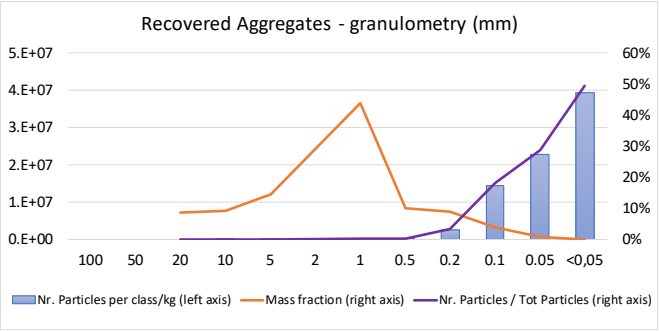


Figure 12 (suite) : Distribution de la taille des particules en fraction massique (barre bleue) et en nombre (ligne orange), et nombre relatif de particules par classe de taille (ligne violette) pour cinq catégories de déchets (données pour Déchets commerciaux mixtes de Khodier et al.2019)

Tableau 7 : Distribution de la taille des particules, densités, fraction rare de taille et masse d'échantillon représentative par particules de taille rare de 5 déchets (par D_{95} décroissant)

Déchets	ρ apparente (kg/m³)	ρ particule (kg/m³)	D_{95} (m)	D_{05} (m)	Fraction rare (m)	S (kg de particules rares / kg de déchets)	s (kg/ particle rare)	*f*	g	**$M_{sam\ s}$ = 100 s/S (kg)**	Nombre de particules dans $M_{sam\ s}$**
Déchets commerciaux mixtes (0 – 0.4 m)	350	1022	0.165	0.00338	0.1 – 0.2***	0.214	1.805	1*	0.25	**844**	2E+07
Déchets d'équipements électriques et électroniques (0 – 0.12 m)	150	670	0.095	0.03830	0.02 - 0.05	0.026	0.004	0.06	0.50	**15**	2E+03
Résidus de broyage automobile (0 – 0.32 m)	300	877	0.072	0.00003	0.1 – 0.32****	0.003	0.005	0.18	0.25	**156**	3E+06
Mâchefers d'incinérateur municipal (0 – 0.05 m)	1250	2500	0.016	0.00002	0.02 - 0.05	0.020	0.009	1	0.25	**47**	9E+08
Granulats récupérés (0 – 0.05 m)	1520	2100	0.016	0.00002	0.02 - 0.05	0.086	0.023	1	0.25	**27**	2E+09

- *: non connu
- **: somme du nombre de particules de chaque classe de taille (masse de la classe divisée par le volume d'une particule - calculée avec le facteur f pour les grosses particules et la densité des particules)
- ***: carton, emballage, bois
- ****: mousses

Le $M_{sam\ par\ taille}$ est maximal pour les déchets commerciaux mixtes non traités, avec le plus gros D_{95}, mais une grande fraction massique de particules rares de taille S (0,21 kg / kg). Ces particules sont grosses (0,1 - 0,2 m) et lourdes (1,8 kg / particule). Le poids de 100 de ces particules est de 180 kg et comme elles représentent 0,21 kg / kg, le poids des déchets contenant ces 180 kg est de 844 kg, supérieur aux 240 kg qui ont été échantillonnés par Khodier et al. (2019).

Le $M_{sam\ par\ taille}$ suivant est celui des résidus de broyage automobile, avec une très faible fraction massique de particules rares de taille S (0,003 kg / kg), constitué de morceaux de mousse qui sont de grande taille (0,1 - 0,32 m) mais légers (0,005 kg / particule). Le $M_{sam\ par\ taille}$ résultant est de 156 kg. Les mâchefers traités et les granulats récupérés traités (leur taille maximale est de 0,05 m) ont des valeurs intermédiaires de S et s, ce qui donne un échantillon de 47 et 27 kg. Ces échantillons sont plus gros que les échantillons habituels d'environ 10 kg (Hennebert 2019a). Les broyats de DEEE ont une petite fraction rare (0,02 - 0,05 m), avec une faible fraction massique (0,026 kg / kg) et une faible masse de particules (0,004 kg / particule). Il en résulte un échantillon de 15 kg (soit un volume de 100 litres), nettement supérieur à ce qui est recommandé dans le CENELEC CLC / TS 50625-3-1 (taille < 20 mm : 10 litres, entre 20 et 50 mm : 12 litres, entre 50 et 100 mm : 25 litres).

Le nombre total de particules dans le $M_{sam\ par\ taille}$ pour les différents déchets (dernière colonne) est variable. Les échantillons avec des « fines» (prises ici sous forme de particules <1 mm) contiennent des milliards de particules (agrégats récupérés, mâchefers). Les déchets commerciaux mixtes et les résidus de déchiqueteuses automobiles contiennent des millions de particules. Les broyats de DEEE « homogènes» contiennent des milliers de particules.

Comparaison de $M_{sam\ par\ concentration}$ et $M_{sam\ par\ taille}$

Pour les déchets commerciaux mixtes, une valeur raisonnable de p pour la fraction massique de matière a été fixée à 0,01. Les gestionnaires de déchets n'ont généralement pas besoin d'être précis pour les matériaux rares. L'objectif principal de ces campagnes de caractérisation est, à l'instar des campagnes de caractérisation des déchets ménagers, de connaître les parts importantes de matière, à l'exception peut-être des déchets dangereux. Les p (fraction massique) observée (tableau 1) par ordre croissant pour les matériaux sont pour les textiles (0,039), pour les matériaux inertes (0,041), pour le papier (0,043), les métaux (0,044), pour les plastiques 2D (0,055), pour bois (0,071), pour les plastiques 3D (0,122), pour le carton (0,128) et pour la fraction résiduelle (0,458). Les p (fraction massique) observés pour les matériaux par classe de taille sont bien entendu beaucoup plus faibles, 26 sur 57 étant < 0,01. Deux cas sont présentés, avec p = 0,01 (approche de sécurité) et avec p = 0,04 (fréquence arrondie de la fraction la plus faible, celle des textiles avec p = 0,039).

Pour les DEEE, en utilisant le rapport limite de concentration faible d'additifs POP / concentration fonctionnelle, le p qui doit être utilisé est de 0,001 pour les PBDE et de 0,003 pour le HBCDD (Annexe 3). Une valeur p de 0,001 a été utilisée.

De même, pour les résidus de broyage automobile, les mâchefers et les agrégats récupérés, pour prendre en compte un effet « pépite » potentiel de particules très concentrées dans ces déchets d'origine variable, une valeur p de 0,001 a été utilisée.

Tableau 8 : Comparaison de la masse d'échantillon représentative par concentration et par taille pour 5 déchets. La taille maximale est colorée.

Méthode	**Msam par concentration**				**Msam par taille (Tableau 7)**				**Comparaison**	
Déchets	p (particule/particule)	$M_{sam\ conc}$ (kg)	Nombre de particules dans $M_{sam\ conc}$*		S (kg/kg)	$M_{sam\ taille}$ (kg)	Nombre de particules dans $M_{sam\ taille}$**		$M_{sam\ conc}/M_{sam\ taille}$	N part conc/N part taille
Déchets commerciaux mixtes (0 – 0.4 m)	0.01 (approche sécuritaire)	**6007**	1E+08		0.214	**844**	2E+07		7	5
	0.04 (textile)	**1502**	3E+07						2	2
Déchets d'équipements électriques et électroniques (0 – 0.12 m)	0.001	**935**	1E+05		0.026	**15**	2E+03		61	50
Résidus de broyage automobile (0 – 0.32 m)	0.001	**809**	2E+07		0.003	**156**	3E+06		5	7
Mâchefers d'incinérateur municipal (0 – 0.05 m)	0.001	**122**	2E+09		0.020	**47**	9E+08		3	2
Granulats récupérés (0 – 0.05 m)	0.001	**113**	9E+09		0.086	**27**	2E+09		4	5

*: somme du nombre calculé de particules de chaque classe de taille (masse de la classe divisée par le volume d'une particule - calculé avec le facteur *f* pour les grosses particules - et la densité des particules)

$M_{sam\ par\ taille}$ est toujours inférieur à $M_{sam\ par\ concentration}$, avec deux groupes : ratio 61 pour DEEE et ratio 2-7 pour les quatre autres. Le maximum de $M_{sam\ par\ concentration}$ et $M_{sam\ par\ taille}$ (tableau 6) est le premier dans les cinq cas. Cela dépend de la valeur de «p». Les deux masses pourraient être égales si «p» est augmenté du $_{Msam\ par\ concentration}$ / $M_{sam\ par\ taille}$. Sauf pour les DEEE discutés ci-dessous, le p résultant (multiplié par un facteur de 2 à 7) est pour les déchets commerciaux mixtes p = 0,08 et pour les autres déchets p = 0,003 - 0,005. Une valeur p de 0,08 signifie que chaque fraction de fréquence inférieure à 0,08 dans les déchets aura une variabilité relative supérieure à 10%, ce qui est suffisant pour une caractérisation grossière. Une valeur p de 0,003 à 0,005 a la même signification pour une fraction beaucoup plus rare, étant alors une caractérisation beaucoup plus précise.

Le rapport 2 à 7 semble très réaliste. La masse calculée d'un échantillon représentatif par taille a le même ordre de grandeur que la masse calculée d'un échantillon représentatif par concentration (avec le faible «p» hypothétique utilisé ici, et étant basé sur des particules de grande taille, la taille du 95ème centile de masse D_{95}).

$M_{sam\ par\ concentration}$ a un nombre calculé de particules de 100 à 10 000 beaucoup plus élevé que les 100 000 particules ciblées, en raison de la présence de fractions fines à l'exception des DEEE. La conversion du nombre cible de particules en une masse en utilisant la taille des plus grosses particules D_{95}, même modérée par *f* et par g, aboutit à une approche conservatrice, ce qui est probablement inévitable, car tant de facteurs sont inconnus en pratique.

Pour les DEEE, sans fines, les deux approches sont complémentaires : 2 000 particules pour la taille, 100 000 particules pour la concentration (si p = 0,001), car les particules rares en taille ne sont pas rares (S = 0,214 kg particules rares / kg de déchets). Pour égaliser les deux masses, p doit être de 0,05, soit 50 fois plus élevé. Cette fréquence est significative dans les broyats non triés (pour les polymères, pour les métaux, pour les additifs), mais elle pourrait s'avérer trop élevée pour l'évaluation de la qualité / quantification des impuretés de la matière première secondaire pour l'économie circulaire selon les objectifs définis (Ineris 2019, Hennebert 2020b).

Il convient de noter que ces masses $M_{sam\ par\ concentration}$ sont plus grandes que ce qui est recommandé dans les plans d'échantillonnage habituels (Hennebert 2019a). Ces échantillons calculés sont importants car la valeur de p utilisée pour les calculs est faible. La méthode idéale pour évaluer p est de caractériser la propriété d'intérêt particule par particule, manuellement ou par analyseur automatisé. D'autres méthodes pour évaluer p à partir de la limite de concentration et de la concentration fonctionnelle d'une substance, et à partir des données de population sont présentées en annexe. Ces échantillons calculés seront parfois estimés par les personnes en charge de l'échantillonnage comme impraticables. La solution est le broyage sur site. Cette question est discutée dans le chapitre suivant.

5.2 Réduction granulométrique

Cette section présente quelques calculs de base pour la réduction granulométrique et quelques observations.

Pour les 5 échantillons de cas présentés dans le chapitre précédent, pour avoir un échantillon de laboratoire (celui envoyé au laboratoire) de 20 kg, la réduction de taille se calcule facilement (Tableau 9) :

Tableau 9 : Réduction de la taille pour avoir un échantillon de laboratoire de 20 kg de l'étape 1 à l'étape 2

Déchets	**Flux ou lot de déchet (étape 1)**				**Echantillon de 20 kg pour laboratoire (p = 0.001) (étape 2)**			
	f1	g1	d1 (m)		f2	g2	d2 (m)	d1/d2
Déchets commerciaux mixtes (0 – 0.4 m)	1	0.25	0.165		1	0.25	0.011	14.4
Déchets d'équipements électriques et électroniques (0 – 0.12 m)	0.062	0.5	0.095		1	0.25	0.013	7.2
Résidus de broyage automobile (0 – 0.32 m)	0.185	0.25	0.072		1	0.25	0.012	6.0
Mâchefers d'incinérateur municipal (0 – 0.05 m)	1	0.25	0.016		1	0.25	0.008	1.8
Granulats récupérés (0 – 0.05 m)	1	0.25	0.016		1	0.25	0.009	1.8

Pour les cinq déchets, la taille pour avoir un échantillon de laboratoire de 20 kg représentatif est proche de 1 cm (pour p = 0,001). La masse calculée d'un échantillon avec D_{95} de 1 cm est de 13 kg (p = 0,001, n = 100 000, ρpart = 1000 kg / m^3, f = 1 et g = 0,25). Les D_{95} calculés pour différentes raretés des particules sont présentés dans le tableau 10 (ρ_{part} = 1000 kg / m^3, *f* = 1, g = 0,25) :

Tableau 10 : D_{95} pour des échantillons de laboratoire représentatifs de 20 kg et différents «p»

Msam concentration (kg)	p	n	D_{95} (m)	Note
20	0.1	1 000	0.053	Distribution normale
20	0.01	10 000	0.025	Distribution avec quelques particules très concentrées
20	0.001	100 000	0.012	Distribution avec de rares particules très concentrées
20	0.000 05	2 000 000	0.004	Cas théorique de l'amalgame dentaire au mercure dans les ordures ménagères pour mesurer 25 mg Hg / kg (voir Annexe 3) ; Effet "pépite"

Les opérations de réduction granulométrique (création de particules par broyage, cisaillage, découpe,… de l'échantillon) permettent d'obtenir des sous-échantillons caractérisés par le même «p» que l'échantillon initial. L'échantillon entier (de laboratoire) doit être déchiqueté ou broyé ou cisaillé avant le mélange et la réduction de la masse. Un argument souvent opposé est que le déchiquetage de la masse entière peut être très coûteux et prendre du temps. Cependant, en pratique, de nombreuses campagnes (souvent confidentielles) de caractérisation des déchets doivent être refaites suite à une variabilité trop élevée ou des résultats erratiques dus à des échantillons de laboratoire trop petits et à une préparation de laboratoire incorrecte… Le coût supplémentaire peut s'avérer beaucoup plus élevé que de broyer davantage d'échantillon de laboratoire.

Quelques observations sur la réduction de taille :

1. Évolution de la fréquence des particules rares et de la forme des particules avec réduction de taille

Ce sont les grosses particules qui seront le plus réduites (USEPA 2002), de sorte que la fréquence des particules provenant de particules initialement rares pourrait augmenter en proportion. Cette augmentation de «p» réduira le CV pour un même nombre d'échantillons de particules.

2. Cas du cuivre et parfois du plomb

Un cas inverse est observé pour le cuivre et parfois pour le plomb. Ces métaux malléables et ductiles ne se fragmentent pas sous la force de la compression, comme dans un concasseur à mâchoires. La fréquence relative des particules non broyées de Cu et de Pb diminuera et la variabilité augmentera. La seule solution est de faire fondre une grande quantité de déchets (avec un additif de fusion) dans un four métallurgique, de mélanger parfaitement le liquide chaud, de couler un lingot homogène, et de percer ou scier une petite pièce pour analyse (Bunge 2019). Cette méthode extrême est utilisée pour évaluer par exemple la concentration de métaux précieux ou rares dans les déchets, avec un p d'environ 1 par million et des effets de pépite. Le solide est transformé en un liquide avec un mélange parfait des éléments. Elle n'est pas pratiquée dans l'évaluation de routine des déchets.

3. Evolution du facteur de forme avec la taille des particules

Les particules broyées sont plus sphériques que leurs particules mères. Lorsque la taille diminue, on peut alors attribuer la valeur 1 à f (EN 15442, EN 15413). Les particules allongées et plates sont réduites à des formes plus compactes (cuboïdes, sphéroïdes). Des données optiques sur la distribution granulométrique des petites particules de mâchefers ont vérifié cette observation, sous la forme du rapport sphéricité / surface (données obtenues par microscopie sur des particules < 1 mm des déchets étudiés ici, non présentées dans ce rapport).

6 Conclusion

Cette étude propose une solution pour calculer la taille d'un échantillon représentatif de déchets hétérogènes en concentration et en taille, basée sur le nombre de particules ou d'objets à prélever aléatoirement dans les déchets, à la manière d'une loterie aléatoire. Cette question est résolue depuis le XVIIème siècle par les essais de Bernoulli de réponses de type binaire à des questions et sa traduction mathématique dans la distribution binomiale. Le nombre de particules à prélever pour obtenir, lorsque le prélèvement est répété, une variabilité relative acceptable d'évaluation de la fréquence des particules rares en concentration ainsi que des particules rares en taille, est très facilement calculé par la distribution binomiale. Pour une variabilité relative de 10% (0,1 exprimé en fraction), le nombre de particules rares à avoir dans les échantillons est de 100. Le rapprochement des deux approches en concentration et en taille est aisé : les particules d'un échantillon représentatif doivent contenir à la fois au moins 100 particules rares en concentration et 100 particules rares en taille. Le nombre le plus élevé dépend de la composition chimique (la rareté de la concentration) et physique (la rareté d'une classe de taille) des déchets. Une exigence supplémentaire pour éviter une erreur de ségrégation (par la capacité volumique minimale de l'instrument d'échantillonnage) est prise en compte et le nombre d'incréments à prendre et leur taille (un multiple du volume de l'instrument d'échantillonnage) sont calculés pour correspondre à la capacité volumique de l'instrument d'échantillonnage.

La conversion de ce nombre de particules dans une masse d'échantillon repose sur des hypothèses, car la masse moyenne de la particule du déchet n'est pas connue. Pour 5 études de cas, les solutions proposées dans les normes d'échantillonnage des déchets concordent bien (même ordre de grandeur, ce qui est satisfaisant pour l'échantillonnage de millions de particules) avec la solution proposée ici pour une distribution granulométrique hétérogène. Pour une distribution granulométrique plus homogène (cas des broyats de DEEE), l'échantillon calculé par concentration est équivalent pour les particules rares en concentration pour p = 0,05, car la fraction de particules «rares» en taille est beaucoup moins rare (ici 20% en masse). Cette valeur de p est réaliste pour les broyats de DEEE non triés. Pour tous les déchets, les tailles d'échantillons recommandées sont clairement plus grandes que ce qui est habituellement pratiqué (Hennebert 2019a), car des «p» plus stricts (0,001) sont utilisés ici.

L'évaluation correcte de «p» (la fréquence à laquelle on rencontre la particule avec la propriété d'intérêt) est donc critique. Des solutions pratiques à partir des concentrations fonctionnelles (concentration d'utilisation d'une substance dans un produit) et limites de concentration des substances dangereuses dans les produits et déchets et à partir des données de populations sont proposées et illustrées par des données dans les annexes de ce rapport. Comme la propriété d'intérêt doit être connue particule par particule, des analyseurs d'éléments en ligne (éventuellement couplés à une machine de tri) ou un séparateur de fractions de matière sur bande transporteuse sont recommandés pour déterminer la présence de la propriété dans un grand nombre de particules et évaluer correctement p lorsqu'il est faible (<0,01), ce qui peut être le cas pour les matières premières secondaires dans l'économie circulaire. Pour les opérations de prélèvement de déchets hétérogènes en concentration ou en dimension (déchets ménagers, meubles, équipements), un échantillon représentatif ne peut être réalisé qu'après réduction de dimension dans les installations de traitement des déchets. Il est facile de calculer qu'un échantillon de laboratoire de 20 kg doit avoir une granulométrie maximale de 10 à 20 mm pour contenir 100 000 particules de cette granulométrie (sans tenir compte des fines). Pour de nombreux déchets, cette réduction de taille est déjà pratiquée sur site (véhicules, DEEE, combustible solide de récupération).

7 Références

Beggio G, Schievano A, Bonato T, Hennebert P, Pivato A. 2019. Statistical analysis for quality assessment of digestates derived from separately collected organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and agro-industrial feedstocks. Should the input feedstock to anaerobic digestion determine the legal status of digestate? Waste Management, 87 (2019) 546-558.

Bunge R. 2019. Recovery of metals from waste incinerator bottom ash. 85 p. Metals_from_MWIBA.pdf from www.umtec.ch or www.igenass.ch

CEN/TR 15310-1: 2007. Characterization of waste - Sampling of waste materials Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions. CEN, Brussels, Belgium.

CENELEC CLC/TS 50625-3-1 :2015 Requirements for the collection, logistics and treatment of WEEE - Part 3-1 : Specification relating to depollution - General. CENELEC, Brussels, Belgium.

EN 14899: 2006. Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan. CEN, Brussels, Belgium.

EN 15002: 2015. Characterization of waste — Preparation of test portions from the laboratory sample. CEN, Brussels, Belgium.

EN 15413: 2011. Solid recovered fuels - Methods for the preparation of the test sample from the laboratory sample. CEN, Brussels, Belgium.

EN 15442: 2011. Solid recovered fuels – Methods for sampling. CEN, Brussels, Belgium.

Gy P. 1982. Sampling of particulate materials, theory and practice; developments in Geomathematics 4. Elsevier.

Gy P. 2004a. Sampling of discrete materials—a new introduction to the theory of sampling: I. Qualitative approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 7-24.

Gy P. 2004b. Sampling of discrete materials: II. Quantitative approach—sampling of zero-dimensional objects. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 25-38

Gy P. 2004c. Sampling of discrete materials: III. Quantitative approach—sampling of one-dimensional objects. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 39-47.

Gy P. 2004d. Part IV: 50 years of sampling theory—a personal history. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Volume 74, Issue 1, 28 November 2004, 49-60.

Haarman A. 2020. Personal communication.

Hennebert P. 2019a. Sorting of waste for circular economy: sampling when (very) few particles have (very) high concentrations of contaminant or valuable element (with bi- or multi-modal distribution). Proceedings of the 17th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 2019), 30/09 – 04/10/2019, Cagliari, Italy.

Hennebert P. 2019b. Proposition of a threshold for waste contaminated with mercury (compounds) in application of the Minamata Convention on Mercury and impact assessment. Detritus, Volume 06 – 2019, pages 25-31.

Hennebert P. 2020a. Echantillonnage des déchets solides - Nombre de particules d'échantillons représentatifs en l'absence d'hypothèses de distribution. Rapport Ineris - Ineris-20-177728-1477888-v2.0. 18/11/2020. 31 p.

Hennebert P. 2020b. Concentrations of brominated flame retardants in plastics of electrical and electronic equipment, vehicles, construction, textiles and non-food packaging: a review of occurrence and management. Detritus. DOI 10.31025/2611-4135/2020.13997

Ineris 2019. Revue bibliographique des concentrations en substances POP dans les plastiques de construction, d'équipements textiles et d'ameublement, et d'emballages non-alimentaires. Rapport INERIS-DRC-19-177728-01871A. 18/06/2019. 32 p.

Ineris 2020. Echantillonnage des déchets solides - Nombre de particules d'échantillons représentatifs en l'absence d'hypothèses de distribution. Rapport Ineris-20-177728-1477888- v2.0

ISO 11648-2:2001. Statistical aspects of sampling from bulk materials. Part 2: Sampling of particulate materials. AFNOR, St Denis, France.

Khodier K, Viczek S. A, Curtis A, Aldrian A, O'Leary P, Lehner M, Sarc R. 2019. Sampling and analysis of coarsely shredded mixed commercial waste. Part I: procedure, particle size and sorting analysis. International Journal of Environmental Science and Technology (2020) 17:959–972 https://doi.org/10.1007/s13762-019-02526-w

Korf, N., Løvik, A.N., Figi, R., Schreiner, C., Kuntz, C., Mählitz, P.M., Rösslein, M., Wäger, P., Rotter, V.S., 2019. Multi-element chemical analysis of printed circuit boards – challenges and pitfalls. Waste Manag. 92, 124–136. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.061

Maris E, Botané P, Wavrer P, Froelich D. 2015. Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France. Minerals Engineering 76 (2015) 28–37.

Pitard F.F. 1993. Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice: Heterogeneity, Sampling Correctness, and Statistical Process Control. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press LLC.

Rösslein M. 2017. Sampling - Lecture Notes, EMPA.

USEPA 2002. RCRA Waste Sampling - Draft Technical Guidance - Planning, Implementation, and Assessment. EPA530-D-02-002. August 2002. 353 p.

Vencovsky D, Garrett S, Vencovska J, Shapland I, La Vedrine M, Ciatti F, White S, Webb S (RPA Ltd), Postle M (RPA Europe), Hennebert P, Bisson M, Biaudet H, Lestremeau F (Ineris), Cavalieri L (independent consultant), Mudgal S (Bio Innovation Service). 2020. Study to support the assessment of impacts associated with the review of limit values in waste for POPs listed in annexes IV and V of Regulation (EU) 2019/1021. September 2020. Final Report. 427 p.

Viczek S A, Khodier K, Pomberger R, Sarc R. 2019. Grain size dependent distribution of As, Cd, Cl, Co, Cr, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, AND Zn in coarse shredded commercial waste. Proceedings of the 17th International Waste Management and Landfill Symposium (Sardinia 2019), 30/09 – 04/10/2019, Cagliari, Italy.

Wavrer P, Michel P, Gidel C, Védrine H. 2010. Actualisation de la méthode MODECOM™ – Rapport final. BRGM-RP-58939-FR. 157 p.

Wavrer P. 2020. Communication personnelle.

8 Annexes

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Explication détaillée du calcul d'échantillons représentatifs par particules rares en concentration et en taille
- Annexe 2 : Distribution granulométrique et paramètres dérivés pour 5 déchets
- Annexe 3 : Méthodes indirectes pour l'évaluation de p
- Annexe 4 : Quelques données sur l'analyse CV, CVr (répétabilité intra-laboratoire) (EN 15413) et échantillonnage et préparation d'échantillons incorrects (projet QUOVADIS de 2005 présenté dans l'EN 15442)

Annexe 1 : Explication détaillée du calcul d'échantillons représentatifs par particules rares en concentration et en taille

Taille d'un échantillon représentatif par le nombre de particules rares en concentration

Dans les déchets, une répartition homogène de la taille et / ou de la concentration ne peut être justifiée que par une caractérisation préliminaire détaillée. La distribution normale est symétrique avec des valeurs faibles et élevées également représentées, qui influencent également la moyenne. Mais c'est rarement le cas dans les déchets. La masse d'un échantillon représentatif par concentration est le nombre de particules représentatives de la composition de la population multiplié par leur masse approximée par des sphères et un facteur de forme (CEN / TR 15310-1, EN 15002, EN 15413, équation [1] du tableau 6). D'autre part, pour minimiser l'erreur de ségrégation, la taille de l'instrument d'échantillonnage doit être au moins 3 fois la taille des plus grosses particules (toutes les normes d'échantillonnage, tableau 6). Un incrément est constitué d'un multiple de cette taille. Ce facteur multiple appelé ici I_{INC} est développé pour égaliser $M_{sam\ par\ INC}$ avec $M_{sam\ par\ concentration}$ et il doit être ≥ 1. La masse d'un échantillon représentatif est alors également égale au nombre d'incréments multipliés par la masse d'un incrément :

$$M_{sam\ par\ INC} = n_{INC}\ I_{INC}\ (3D_{95})^3\ \rho_{apparente} \qquad \textbf{[Equation 3]}$$

Le plus grand M_{sam} doit être conservé pour satisfaire les deux conditions (M_{sam} = max [$M_{sam\ par\ concentration}$, $M_{sam\ par\ INC}$]) (CEN TR 15310-1). Cela peut être fait en égalisant les deux M_{sam} en ajustant n_{INC} et I_{INC}.

Le nombre total de particules, n, dépend de l'hétérogénéité des déchets et est calculé par la distribution binomiale.

Un nombre empirique d'incréments n_{INC} = 20 est généralement recommandé dans les normes (par exemple EN 14899) pour contrôler la variabilité de l'échantillon composite à partir d'une population normale. Le nombre d'incréments à prendre dans une distribution asymétrique est empirique et doit être aussi grand que possible. En pratique, pour l'échantillonnage manuel, 50 à 100 incréments sont recommandés (EN 15413, Wavrer et al. 2010). Par exemple, la variabilité calculée de la concentration totale de Br en fonction du nombre d'incréments de déchets de plastique individuels avec une extrême variabilité montre que 50 incréments de taille $(3\ D_{95})^3$ réduisent le CV de la concentration de Br total à <0,1 (résultats non présentés).

Comme n et n_{INC} sont fixés par les caractéristiques de la population, pour égaliser $M_{sam\ par\ concentration}$ et $M_{sam\ par\ INC}$, I_{INC} est égal à

$$I_{INC} = (1/n_{INC})\ .\ n\ .\ \pi/6\ .\ (1/27)\ .\ f\ .\ g\ \ (\rho_{part} / \rho_{bulk}) \geq 1 \qquad \textbf{(Equation 4)}$$

Pour une distribution de concentration normale, la fréquence de la particule d'intérêt peut être fixée à p = 0,1, comme suggéré pour les constituants de matrice ou les constituants principaux (CEN TR 15301-1, EN 15002). Puisque n.p = 100 (tableau 5), n ≈ 1 000. Pour une distribution normale, n_{INC} peut être pris à 20, *f* = g = 1, et si $\rho_{part} = \rho_{bulk}$, l'équation 4 devient IINC ≈ 1 031 / n. Comme n ≈ 1 000, I_{INC} = 1. Le volume d'un incrément peut être limité à une fois le volume de l'instrument d'échantillonnage : une prise suffit pour un incrément. Le volume d'un échantillon représentatif est le volume de 20 incréments de cube de côté $3.D_{95}$, représentant le volume de 540 (= 20.3^3) sphères de diamètre D_{95}, divisé par leur facteur équivalent cubique π / 6 (Vcube = D_{95}^3, V sphère = π / 6 D_{95}^3 = 3,14 / 6 D_{95}^3 ≈ 0,5 D_{95}^3). Ces résultats sont présentés dans la troisième colonne du tableau 6.

Pour des distributions plus hétérogènes, p est plus faible, et n_{INC} doit être augmenté à au moins 50. Trois cas sont présentés dans les 4e, 5e et 6e colonnes du tableau 6. I_{INC} augmente selon n et n_{INC}, correspondant à des échantillons de plus en plus grands pour capturer des particules de plus en plus rares.

La quantité de matière nécessaire aux analyses doit également être prise en compte (dernière ligne du tableau 6). C'est la somme de l'aliquote de chaque analyse. Un échantillon en double ou au moins une réserve de matériel doit également être envisagé. La masse à prélever est le maximum des masses requises par concentration, par incréments ou par analyses.

Évaluation de la taille de l'échantillon représentatif en fonction de la distribution granulométrique (particle size distribution - PSD)

Comme la relation éventuelle entre la taille des particules et leur concentration n'est en pratique pas connue dans les déchets, il convient d'envisager de calculer la taille d'un échantillon représentatif pour avoir également au moins n.p = 100 particules rares en taille dans l'échantillon (tableau 5).

(i) Exigence du nombre de particules rares en taille :

La masse minimale d'un échantillon représentatif est la masse d'un échantillon contenant au moins 100 particules de taille rare. Bien que la distribution granulométrique classique soit la distribution massique des différentes classes granulométriques, ici le nombre de particules de taille rare doit également être déterminé au moins dans la classe granulométrique avec le moins de particules.

La fraction massique de particules de taille rare « S » est le rapport de la masse de particules rares en taille à la masse de l'échantillon, pour un échantillon représentatif. Pour être représentatif, l'échantillon utilisé pour la mesure de la distribution granulométrique doit contenir environ 100 particules rares en taille, et une approche itérative peut donc être nécessaire à cette étape.

La masse d'un échantillon représentatif par particules rares en taille est

$$M_{sam\ par\ taille} = 100 \,.\, s / S \qquad \textbf{[Equation 2]}$$

Avec s = la masse moyenne d'une particule rare en taille.

Remarque : une expression équivalente est $M_{sam\ par\ taille}$ = 100. (masse de l'échantillon utilisé pour le PSD / nombre de particules de taille rare mesuré par PSD).

(ii) Exigence des dimensions de l'instrument d'échantillonnage et de l'incrément d'échantillonnage basé sur la taille des particules rares

La masse d'un échantillon représentatif par incrément de taille minimale est

$$M_{sam\ by\ INC} = n_{INC} \,.\, I_{taille} \,.\, (3D_{lp})^3 \,.\, \rho_{bulk} \qquad \text{with } I \geq 1 \qquad \textbf{[Equation 5]}$$

I_{taille} est le facteur multiplicateur des cubes (de taille 3D) contenus dans l'incrément individuel (le nombre de fois que l'instrument d'échantillonnage est rempli et mis à part pour former un incrément individuel), et D_{lp} est la plus grande dimension des particules rares en taille.

Cette masse ou volume ne dépend que du nombre d'incréments et de la taille de la plus grosse particule, indépendamment de la fréquence des grosses particules. Comme expliqué ci-dessus, le n_{INC} doit toujours être « grand » pour les distributions hétérogènes et est fixé empiriquement pour l'échantillonnage manuel de distributions hétérogènes à 50.

Ici aussi, ces deux conditions (i et ii) doivent être satisfaites simultanément : le plus grand échantillon des deux est prélevé, ou les deux échantillons sont égalisés.

Pour égaliser et simplifier les équations, il faut supposer, par similitude avec l'approche de la masse de particules par la taille des particules dans le déchet standard, que :

$$s = f \,.\, \pi/6 \,.\, (D_{lp})^3\, \rho_{part} \qquad \textbf{[Equation 6]}$$

Le facteur de forme *f* (le rapport du volume de la particule et du volume d'un cube dont la taille est la plus grande dimension de la particule) utilisé dans l'EN 15413 (Échantillonnage de combustible solide récupéré). Le facteur de forme *f* doit être utilisé pour les particules non sphériques. *f* est le rapport du volume maximal d'une particule (une fraction massique de 95% des particules est plus petite) divisé par le volume d'un cube dont la taille est la longueur maximale d'une particule (une fraction massique de 95% des particules est inférieure que cette longueur maximale), à savoir [(longueur x largeur x profondeur) / (D_{95}^3)]. Le facteur de forme étant basé sur le cube, il semble logique de supprimer le facteur π / 6 (provenant du volume de la sphère) de la formule s et M_{sam}. Dans un souci de continuité des équations, ce facteur est conservé ici, en hommage à la difficulté d'évaluer la masse moyenne d'une

particule dans un mélange de granulométrie différente. Il faut garder à l'esprit que les formules ci-dessus ne sont que des approximations.

Si nous voulons que $M_{sam\ par\ INC}$ soit égal à $M_{sam\ par\ taille}$, et si nous acceptons n_{INC} = 50, le nombre de cubes (taille $3D_{lp}$) dans un incrément individuel est :

$$I_{taille} = (100 \cdot f \cdot \pi/6 \cdot (D_{lp})^3\ \rho_{part} / S) / (n_{INC} \cdot (3D_{lp})^3 \cdot \rho_{apparente}) = (f / 27\ S)\ (\rho_{part} / \rho_{apparente}) \geq 1$$

[Equation 7]

Les 50 incréments doivent chacun avoir un volume de [I_{taille}. Cubes de côté $3D_{lp}$)]. Ce nombre I_{taille} augmente lorsque le facteur de forme *f* augmente (les particules sont plus cubiques), lorsque S diminue (elles sont plus rares), et lorsque la densité apparente des déchets diminue relativement à la densité des particules.

Pour être pratique, si l'on suppose que les densités sont égales (typiquement la densité apparente est 2 à 10 fois inférieure à la densité des particules), pour avoir I_{taille} = 1, les deux M_{sam} ne sont égaux que si *f* = 27 S. Sans tenir compte du facteur π / 6 (voir ci-dessus), *f* = 14 S. Dans ce cas, l'égalité de masse de l'échantillon n'est possible que pour les particules rares avec un facteur *f* relativement élevé (plus cubique). Par exemple, si S = 0,01, *f* = 0,14, et si S = 0,05, *f* = 0,70 (les particules sont plus de cubes que de sphères) et S = 0,07 pour *f* = 1 (les particules sont des cubes). Le calcul de l'I_{taille} pour différents cas est présenté dans la figure 12. L'I_{taille} calculé est <1 pour les particules plates, fréquentes et de faible densité (un exemple pourrait être du carton) et doit ensuite être réglé sur 1.

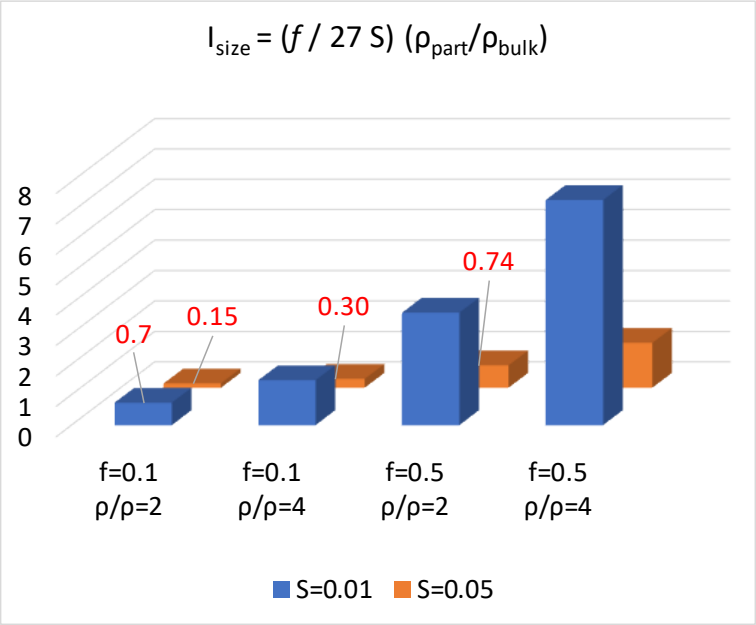


Figure 13 : I_{taille} (I_{size}) calculé en fonction du facteur de forme f, de la fraction massique de particule rare de taille S et du rapport de densité des particules et masse volumique apparente des déchets ρ_{part} / $\rho_{apparente}$ (notée ρ / ρ), pour nINC = 50. Lorsque I_{taille} est <1, (particules plus plates, plus fréquentes et de faible densité - en rouge), I_{taille} doit être réglé sur 1.

Dans tous les autres cas (particules plates), pour avoir $M_{sam\ par\ PSD}$ égal à $M_{sam\ par\ INC}$, I_{taille} sera augmenté (équation 7). Cela démontre l'importance d'utiliser le facteur de forme *f*, la fraction massique des particules de taille rare S, la densité des particules et la densité apparente des déchets pour calculer la taille d'un échantillon représentatif.

La quantité de matière nécessaire aux analyses doit également être prise en compte. C'est la somme de l'aliquote de chaque analyse. Un échantillon en double ou au moins une réserve de matériel doit également être envisagé (dernière ligne du tableau 6).

Annexe 2 : Distribution granulométrique et paramètres dérivés pour 5 déchets

Différentes masses d'échantillons représentatifs ont été calculées pour 2 lots de résidus de broyage automobile de 2 installations (ASR), 4 lots de cendres inférieures incinérées de déchets solides municipaux de 4 incinérateurs (MSWIBA), 3 lots de déchets plastiques provenant de déchets d'équipements électriques et électroniques, l'un étant des déchets de plastique non triés (DEEE) tandis que le reste étant des broyats de plastique dense et léger après séparation par densité (DEEE1 et DEEE2, respectivement), et 2 lots d'agrégats minéraux récupérés (RA). Le MSWI BA de cette étude et le RA sont des déchets traités et leur granulométrie maximale est de 50 mm. Les agrégats minéraux récupérés sont préparés avec des mâchefers d'incinérateur d'ordures ménagères, des déchets de construction et de démolition et des scories industrielles. Les données de l'échantillon de déchets commerciaux mixtes ont été tirées de Khodier et al. (2020) et sont présentés dans le tableau 7.

Les densités apparentes $\rho_{apparentes}$ ont été calculées comme la masse de solides secs (kg) divisée par le volume en vrac de la même masse de déchets (m^3), qui est la somme des volumes occupés par les particules de déchets et des volumes interparticulaires (volume de vide) en stationnaire conditions. Le volume en vrac a été mesuré en pesant la quantité d'eau désionisée (c'est-à-dire 1 g = 1 ml) nécessaire pour remplir le volume en vrac lui-même.

Les distributions granulométriques (PSD) en masse ont été obtenues par analyse granulométrique, effectuée sur chaque matériau étudié par tamisage et pesée des fractions tamisées résultantes. La série de mailles adoptée était de 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10 - 20 - 50 - 100 - 200 mm. D_{95} (mm) et D_{05} (mm) sont définis comme la taille des 95ème et 5ème centiles en masse. Ils ont été calculés par interpolation linéaire. Le comptage et la pondération des particules ont été effectués sur les fractions résultantes caractérisées par les 3 grandes classes de taille. La masse moyenne de particules pour chaque classe de taille étudiée a été estimée comme le poids moyen entre les particules comptées et pondérées. Chaque échantillon utilisé pour l'analyse granulométrique a été caractérisé par la présence de plus de 100 particules dans les 2 classes de taille moins nombreuses résultantes, à l'exception de ASR1 avec 75 particules et DEEE2 avec 80 particules. Les facteurs *f* ont été calculés comme étant le rapport du volume des grosses particules divisé par leur équivalent cubique (EN 15413).

Dans la mesure du possible, le PSD en nombre de particules a été calculé pour chaque classe de taille, comme le poids de chaque classe de masse (kg) divisé par la masse moyenne estimée de particules. Lorsque la masse moyenne de particules n'était pas disponible (par exemple pour les classes de taille plus petites), les particules individuelles ont été supposées être de forme sphérique avec un diamètre correspondant à la taille moyenne des tamis supérieur et inférieur. Leur poids individuel a été estimé avec la densité apparente (la densité des particules n'était pas disponible). Le nombre de particules dans une fraction est la masse de cette fraction divisée par le poids individuel estimé des particules de cette fraction. Enfin, le nombre total de particules a été calculé, ainsi que la masse moyenne de particules entre toutes les classes de taille $\overline{M}$ (kg).

Pour chaque masse d'échantillon calculée, le nombre total de particules dans l'échantillon a été calculé comme étant la masse de l'échantillon divisée par la masse moyenne d'une particule, tandis que le nombre total de particules rares dans la classe de taille la moins nombreuse a été calculé comme étant le masse de l'échantillon multipliée par (S / s).

L'analyse granulométrique effectuée et la PSD calculée en masse et en nombre de particules sont répertoriées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Densités et distribution granulométrique de 11 échantillons de déchets (par rapport D_{95} / D_{05} croissants)

Echantillon	Densité apparente (kg/m³)	D_{95} (m)	D_{05} (m)	D_{95}/D_{05}	Particule rare – Fraction granulométrique la moins nombreuse (m)	S (kg particule rare /kg échantillon)	s (kg d'une particule rare)	Masse moyenne d'une particule $\overline{M}$ (kg)
WEEE3	150	0.049	0.026	2	0.050-0.100	0.681	0.006	0.004
WEEE1	150	0.095	0.038	3	0.020-0.050	0.026	0.011	0.007
WEEE2	150	0.095	0.035	3	0.100-0.200	0.125	0.013	0.006
MSWIBA1	1250	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.029	0.012	9.0E-08
MSWIBA2	1250	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.019	0.009	5.4E-08
MSWIBA3	1250	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.022	0.009	8.2E-08
MSWIBA4	1250	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.022	0.011	4.1E-08
RA1	1520	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.086	0.023	1.3E-08
RA2	1520	0.016	0.00002	800	0.020-0.050	0.061	0.013	7.9E-09
ASR1	300	0.072	0.00003	2400	0.100-0.200	0.003	0.005	4.3E-10
ASR2	350	0.072	0.00003	2400	0.100-0.200	0.065	0.011	7.3E-08

Les trois échantillons DEEE sont des fractions différentes d'un processus de séparation dans une usine et ont une distribution granulométrique différente. Les deux échantillons de résidus de broyage automobile (ASR) sont des fractions séparées de déchets provenant de deux usines différentes et ont une distribution granulométrique différente. Les différents échantillons de MSWIBA et RA ont des distributions granulométriques très proches, résultant peut-être de leur préparation en usine.

Les échantillons étudiés sont caractérisés par un rapport D_{05}/D_{95} couvrant une large gamme de valeurs. Des valeurs plus faibles pour D_{05}/D_{95}signifient un PSD plus large, c'est-à-dire plus hétérogène en masse. Par conséquent, les matériaux étudiés peuvent être commandés sur une échelle d'hétérogénéité PSD croissante à partir d'échantillons DEEE, caractérisés par D_{05}/D_{95}> 0,35, les échantillons MSWIBA par D_{05}/D_{95}> 0,001 et les échantillons ASR par D_{05}/D_{95}> 0,0004. Ces résultats indiquent un degré beaucoup plus élevé d'hétérogénéité granulométrique pour les échantillons présentant des «fines» (c'est-à-dire D_{05} <1 mm). Les échantillons de déchets sans particules fines (c'est-à-dire D_{05} > 1 mm, DEEE) ont une valeur calculée pour la masse moyenne de particules M supérieure de 5 à 7 ordres de grandeur à celle des autres échantillons contenant des fines.

À l'exception des DEEE1, la «particule rare - classe de taille la moins nombreuse» correspondait à la plus grande fraction granulométrique, confirmant l'observation que les particules de déchets «rares par taille» peuvent être identifiées par des particules «de grande taille» composant les déchets lot. DEEE1 représente la seule exception puisque la classe granulométrique spécifique la moins nombreuse correspond à la fraction granulométrique la plus faible, qui est cependant la 3ème classe granulométrique sur 3 (c'est-à-dire pas de granulométrie inférieure à 20 mm).

NOTE - La masse moyenne des particules M est calculée selon les hypothèses faites sur la forme et le volume des particules (pour dériver le nombre de particules pour chaque taille de classe). Effectuer une analyse granulométrique avec une plus grande taille de maillage (par exemple, dans ce cas, l'arrêt de la série de tailles de maillage à 1 mm) aurait abouti à un nombre total de particules calculé inférieur et par conséquent une masse moyenne calculée plus élevée d'une particule $\overline{M}$. Par conséquent, le fait de prendre un maillage faible pour l'analyse granulométrique peut être considéré comme une hypothèse prudente lors du calcul du nombre total de particules contenues dans une masse fixe d'échantillon.

Annexe 3 : Méthodes indirectes pour l'évaluation de p

Calcul de p à partir de la limite de concentration dans les déchets et de la concentration fonctionnelle d'une substance dans le produit devenu déchet

La fraction de particules «riches» (p) qui ne doit pas être dépassée dans les déchets pour ne pas dépasser une limite de concentration (LC) en moyenne dans toutes les particules peut être calculée à partir de la concentration fonctionnelle (CF) de l'analyte dans les produits qui sont devenus des déchets. Les particules «riches» sont les particules avec la concentration fonctionnelle recommandée. Cette concentration peut être trouvée dans le catalogue du producteur et dans la documentation technique ou les fiches de données de sécurité. Si les autres particules du lot ont une concentration nulle, la concentration moyenne du lot de particules est égale à p.CF + (1-p) .0 = p.CF. Cette concentration doit être inférieure ou égale à la LC. À partir de là, nous avons p.CF ≤ LC ou p ≤ LC / CF. La fraction de particule d'intérêt est simplement inférieure ou égale au rapport entre la concentration limite dans les déchets et la concentration fonctionnelle dans les produits.

Cette approche est illustrée pour les ignifuges bromés (Vencovsky et al.2020) et pour le mercure dans les déchets ménagers.

Pour les ignifugeants bromés, la fraction de particule d'intérêt est le rapport de la limite de faible concentration en pop (LPCL) de l'ignifuge dans les déchets et la concentration fonctionnelle (CF) de cet ignifuge dans les produits. Les résultats pour les polybromodiphényléthers (PBDE), l'hexabromocyclododécane (HBCDD) et les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Exemples de taille d'un échantillon représentatif (p et n) pour les PBDE, le HBCDD et les PCCC basés sur les options LPCL et les concentrations fonctionnelles (FC) (Vencovsky et al. 2020)

Substance	Low POP Concentration Limit LPCL (mg/kg)	Polymère	Plage de concentration fonctionnelle (CF) (mg / kg) (dans les produits)		p = LPCL / CF (exprimé en fraction de 1)	
			CF min	CF max	Avec CF min	Avec CF max
PBDEs	200	Polystyrene choc*	110 000	150 000	0.0018	0.0013
		Polyamide*	130 000	160 000	0.0015	0.0013
		Polyoléfines*	50 000	80 000	0.0040	0.0025
		Polyuréthanes*	100 000	180 000	0.0020	0.0011
		Copolymères Styrene *	120 000	150 000	0.0017	0.0013
HBCDD	100	Mousse de Polystyrene*	8 000	40 000	0.0125	0.0025
		XPS**	5 000	30 000	0.0200	0.0033
		EPS***	1 000	9 000	0.1000	0.0111
		XPS***	6 000	14 000	0.0167	0.0071
SCCPs	420	Caoutchouc****	1 500	30 000	0.2800	0.0140

Pour les déchets mixtes, le «p» maximal arrondi est de 0,001 pour les PBDE, de 0,003 pour le HBCDD et de 0,015 pour les PCCC. Le nombre de particules qu'un échantillon représentatif doit contenir est n = 100 / p = environ 100 000 pour les PBDE, 40 000 pour le HBCDD et 7 000 pour les PCCC pour les options LPCL considérées dans le tableau ci-dessus.

Pour le mercure dans les déchets ménagers, un exemple hypothétique est la présence de déchets d'amalgames dentaires dans les déchets ménagers. La concentration fonctionnelle de mercure dans les amalgames dentaires est de 50%. La limite de concentration de mercure qui rend un déchet dangereux (Hennebert 2019b, utilisant des facteurs M de 100) est de 25 mg / kg. La fraction particulaire de l'amalgame dentaire pour les déchets ménagers non dangereux ne doit pas être supérieure à p = LC / CF = 25 mg / kg / 500 000 mg / kg = 0,00005 = 5 10-5. Le nombre de particules dans l'échantillon d'ordures ménagères doit être n = 100 / p = 2 10^6. Si la masse moyenne d'une particule dans les déchets ménagers est de 10 grammes, la masse d'un échantillon représentatif est de 20 tonnes. Ce n'est pas

irréaliste, car dans les campagnes de caractérisation des ménages, quelques tonnes sont échantillonnées (Wavrer et al. 2010). La " vraie " concentration de mercure dans les déchets municipaux ne peut être connue que par des échantillons aussi importants. Cet exemple extrême d'effet «pépite» peut expliquer le pic d'émission soudain de mercure dans les fumées des incinérateurs de déchets solides municipaux (révélé uniquement par la surveillance continue du Hg dans les fumées). Pour réduire de 20 tonnes à un échantillon de laboratoire de 20 kg, en conservant 2 millions de particules dans l'échantillon de laboratoire, la taille des particules doit être réduite à environ 4 mm avant le mélange et le sous-échantillonnage ...

Estimation de p à partir des données de population

Pour l'échantillonnage pour l'évaluation des ressources, par exemple pour l'évaluation de la concentration d'éléments précieux ou de substances à récupérer, si aucune meilleure évaluation de p n'est disponible, une approche simple peut être développée à partir des concentrations minimales, moyennes et maximales observées dans différents échantillons composites individuels d'une population. Ces données synthétiques sont fréquemment publiées ou disponibles. Si les valeurs mesurées ne sont pas normalement distribuées, cela signifie que chaque échantillon individuel est trop petit pour saisir la variabilité de l'ensemble de la population. La concentration de ces échantillons individuels est la concentration moyenne des particules dont ils sont constitués et ne permet pas de connaître la composition des particules individuelles, qui est plus variable. Il pourrait néanmoins être utilisé dans une première approche. La population d'échantillons individuels peut être divisée conceptuellement en un groupe de faible valeur et un groupe de haute valeur avec une fréquence p. La concentration moyenne de la population est égale à (1-p) valeur faible + p.valeur élevée. Dans une approche conservatoire, il est proposé de prendre la valeur minimale observée ou la limite de quantification pour «faible valeur» et la valeur maximale observée pour «haute valeur». La concentration moyenne est approximée par [(1-p) .Cmin + p.Cmax]. Si p est « faible », (1-p) est proche de 1. Il vient que :

Approximation de p à partir des données de population ≈ (concentration moyenne - concentration minimale) / concentration maximale)

La concentration minimale peut être celle observée dans la population ou peut être la limite de quantification par la méthode de mesure. La limite de quantification est la concentration minimale qui peut être mesurée avec une variabilité acceptable. Il peut être classiquement évalué pour chaque méthode analytique comme étant 10 fois l'écart type de mesures répétées d'un échantillon avec une concentration nulle (blanc).

Cette approche est illustrée pour la concentration des éléments dans les cartes de circuits imprimés (Korf et al. 2019) et les digestats (Beggio et al. 2019).

Les données de la littérature sur la composition élémentaire des cartes de circuits imprimés (PCB) ont été compilées par Korf et al. (2019) de 37 auteurs avec 103 échantillons et jusqu'à 52 éléments, et au total 1 à 92 données de concentration par élément. En ne gardant ici que les 33 éléments avec au moins 10 données (jusqu'à 92 données), 32 éléments ont un CV > 0,5. Dans cet ensemble de données, la concentration maximale rapportée est > 2,5 fois la concentration moyenne pour 31 éléments sur 33 (rapport moyen max / moyenne = 6, rapport maximal = 21).

« p » peut être estimé pour 33 éléments (Figure 14). Les p estimés sont clairement «élevés», à partir de 0,05. Les «échantillons composites rares» sont assez fréquents voire communs avec cette méthode. Tous les éléments n'ont pas été mesurés dans tous les échantillons. La variabilité observée utilisée pour évaluer p est lissée du fait d'échantillons composites. Cette méthode peut être utile comme première évaluation préliminaire. Alternativement, le résultat pourrait être utilisé pour augmenter la taille des échantillons composites afin qu'ils soient représentatifs de l'ensemble de la population.

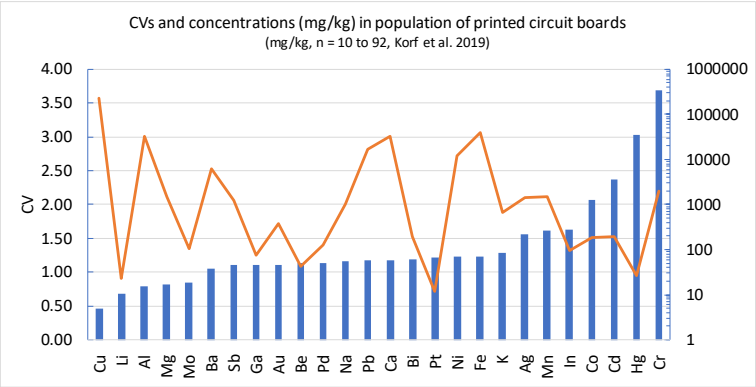


Figure 14 :CV (barres bleues) et concentrations moyennes de 25 éléments (ligne orange) dans les cartes de circuits imprimés (calculées à partir des données de Korf et al.2019)

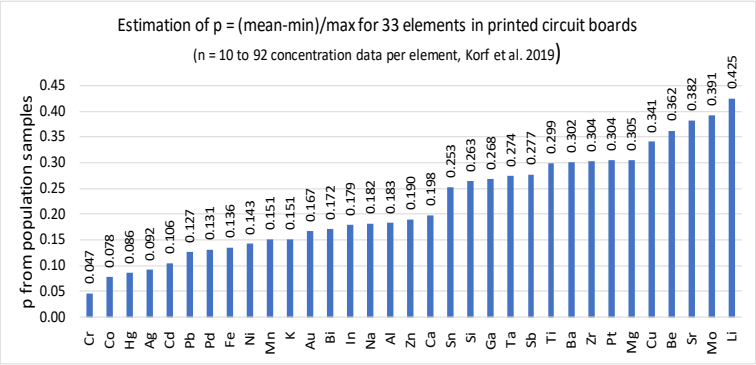


Figure 15 :Approximation de p pour 33 éléments dans les cartes de circuits imprimés par les concentrations min / moyenne / max de la population (calculée à partir des données de Korf et al. 2019)

Un autre cas est la composition des digestats à partir des données nationales de caractérisation en Italie (Beggio et al.2019).

Tableau 13 : Approximation de p pour 7 éléments dans les digestats agro-industriels et municipaux en Italie (données de Beggio et al.2019)

Déchet	Digestat agro-industriel (n = 919)				Fraction organique du digestat de déchets solides municipaux (n = 1397)			
Paramètre (mg/kg)	moyenne	min	max	p = (moyenne-min)/max	moyenne	min	max	p = (moyenne-min)/max
Hg	0.05	0.05	0.05	-	0.08	0.03	0.1	0.50
Zn	280	31.7	1780	0.14	233	37.4	427	0.46
Cu	62.2	2.78	219	0.27	53.2	19.4	111	0.30
Cd	0.4	0.1	5	0.06	0.58	0.14	1.58	0.28
Ni	8.2	1	65	0.11	11.03	4.9	24.5	0.25
Cr	8.74	5.41	12.51	0.27	12.74	6.81	26.6	0.22
Pb	4.66	0.62	11.3	0.36	18.6	2	123.6	0.13
Moyenne p				0.20				0.31

Il n'y a pas de relation entre la concentration moyenne et le p estimé. Dans ce cas, tous les éléments sont mesurés et trouvés, à l'exception du mercure dans les digestats agro-industriels. Ces paramètres sont omniprésents. Au niveau national, le p estimé à partir des données démographiques est compris entre 0,06 (Cd, concentration moyenne 0,4 mg/kg) et 0,46 (Zn, concentration moyenne de 233 mg/kg) - 0,50 (Hg, concentration moyenne de 0,08 mg/kg).

En conclusion, les p estimés par les données de population sont dans ces deux cas toujours ≥ 0,05. Avec p = 0,05, le nombre de particules dans un échantillon doit être n = 100 / p = 2 000. Les particules rares d'éventuelles «pépites» ne seront pas toujours capturées avec ce nombre de particules.

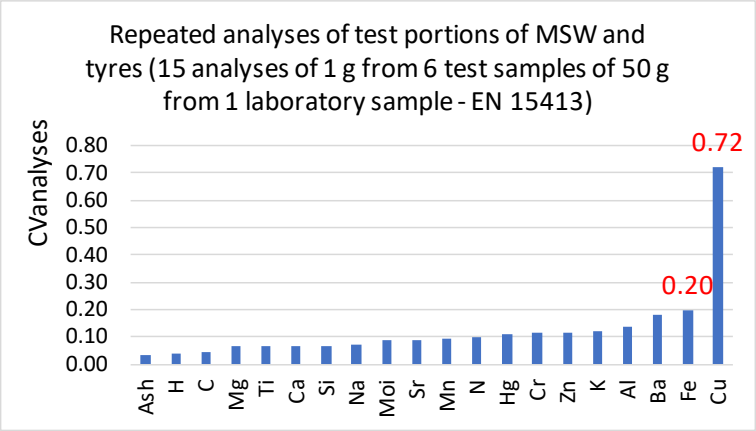
En conclusion générale, cette approche surestime «p» car la concentration moyenne ne peut pas être approximée par [(1-p) .Cmin + p.Cmax]. À partir de la population, lorsque des données détaillées sont disponibles, l'évaluation de p par la distribution des concentrations individuelles doit être effectuée.

Annexe 4 : Quelques données sur CVanalyse, CVr (répétabilité intra-laboratoire) (EN 15413) et échantillonnage et préparation d'échantillons incorrects (projet QUOVADIS de 2005 présenté dans l'EN 15442)

Les graphiques suivants sont construits avec les données de validation de la norme EN 15413 «Combustibles solides récupérés - Méthodes de préparation de l'échantillon d'essai à partir de l'échantillon de laboratoire». La taille des échantillons représentatifs et des portions d'essai de déchets hétérogènes a été calculée pour les déchets solides municipaux (DSM) avec des pneus déchiquetés d'une part et du bois de démolition d'autre part, en utilisant l'échantillonnage en nombre de particules et le facteur de forme *f*. Une valeur p de 0,001 est supposée dans la norme pour les calculs.

CV analyse des prises d'essai préparées avec l'approche du nombre de particules (EN 15413)

Les prises d'essai ont été préparées au laboratoire en fonction de l'échantillonnage par le nombre de particules. Les données de concentration ne sont pas disponibles, mais bien les CV.



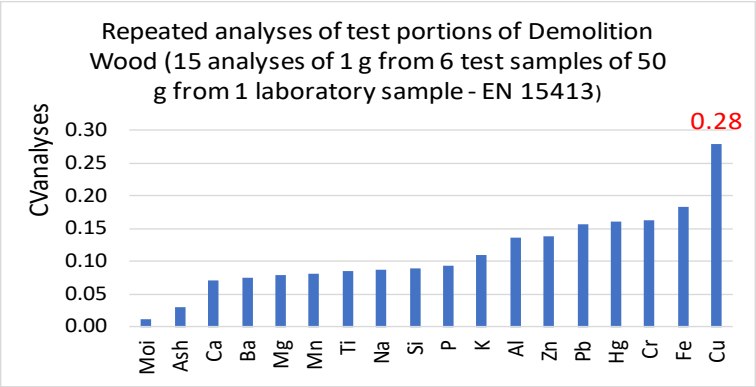


Figure 16 : CVanalyse des déchets solides municipaux mélangés à des pneus déchiquetés (ci-dessus) et du bois de démolition (ci-dessous) (données EN 15413)

La plupart des éléments ont une analyse CV < 0,10 et tous les paramètres sauf le cuivre ont une analyse CV < 0,20 : la taille d'un échantillon représentatif par le nombre de particules est efficace pour contrôler la variabilité de l'échantillon d'essai et de la prise d'essai. Le cuivre métallique est un élément malléable présent au moins en partie dans des fils ou des pièces qui ne se brise pas en particules, contrairement au reste des déchets ou du matériau. Le fer est dans une moindre mesure similaire. La création de particules avant la réduction de taille n'est pas efficace avec les appareils de laboratoire classiques (ici deux étapes; broyeur de coupe à 2 mm et broyeur centrifuge à 0,5 mm). Ce comportement a été observé dans d'autres déchets comme les mâchefers des incinérateurs.

CVr (répétabilité intra-laboratoire) des prises d'essai préparées avec l'approche du nombre de particules (EN 15413)

La variabilité de (échantillon d'essai + prise d'essai + analyse) des MSW plus des morceaux de pneus déchiquetés est la suivante:

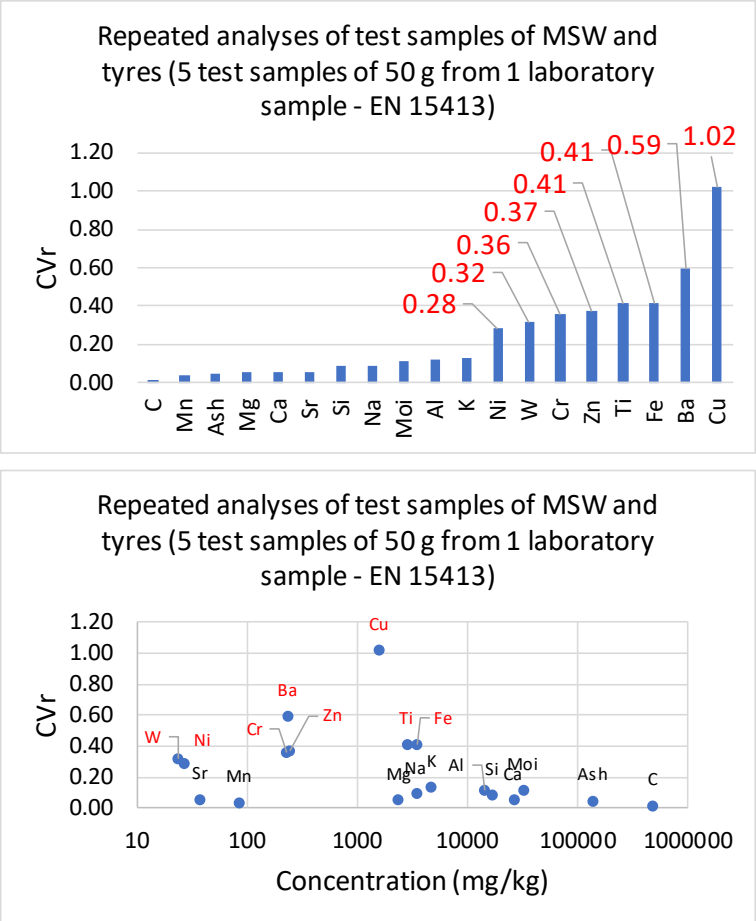


Figure 17 : (haut) CVr de déchets solides municipaux mélangés à des pneus déchiquetés (données EN 15413). Les éléments avec CV> 0,2 sont étiquetés en rouge. (bas) Mêmes données en fonction de la concentration moyenne des éléments.

Interprétation:

- 2 constituants mineurs (à faible concentration) ont un CVr faible (moyenne 0,05): Mn, Sr. On peut conclure qu'ils sont uniformément répartis dans les différentes particules du MSW (p est probablement > 0,001) ;
- 9 constituants majeurs (à haute concentration) ont un CV (échantillon d'essai + prise d'essai + analyse) < 0,13 (moyenne = 0,08): Mg, Na, K, Al, Si, Ca, humidité, cendres et carbone. Ces éléments ne sont pas normalement pas sous forme métallique dans les mâchefers, sauf Al, qui est écrasable. Les prétraitements de l'échantillon pour le sous-échantillonnage ne créent pas une forte variabilité supplémentaire ;
- Les éléments avec CVr > 0,20 sont: W, Ni, Cr, Ba, Zn, Cu, Ti et Fe:
    - Certains constituants métalliques sont difficiles à réduire en taille fine avec du matériel de laboratoire: Fe Cr Ni d'acier inoxydable, morceaux d'acier zingué de pneus déchiquetés ;
    - Le cuivre est à nouveau un cas particulier: CV = 1,02. Cet élément malléable n'est pas écrasable ;
    - Il n'y a pas d'explication pour la plus grande variabilité de Ti, Ba et W. On peut conclure qu'ils ne sont pas uniformément répartis dans les différentes particules du MSW (p est probablement <0,001).

A partir d'un CV expérimental de 0,40 et pour avoir un CV de 0,10, la taille de l'échantillon doit être augmentée de $n2 / n1 = CV1^2 / CV2^2 = 0,40^2 / 0,10^2 = 16$.

Données d'échantillonnage et de préparation d'échantillons incorrects (projet QUOVADIS de 2005 présenté dans l'EN 15442)

Un exemple d'échantillonnage de mauvaise qualité par le projet QUOVADIS est présenté dans l'EN 15442. Quatre combustibles solides récupérés ont été échantillonnés par 5 échantillonneurs de 5 pays de l'UE et analysés dans 5 laboratoires différents. Les données de concentration ne sont pas publiées, mais uniquement les CV moyens par paramètre, présentés sous forme de résultats de reproductibilité (inter-laboratoire) et de répétabilité (intra-laboratoire). Les résultats sont résumés à la figure 17. À l'exception des paramètres «globaux» que sont l'humidité et la valeur calorifique, tous les éléments ont un CV > 0,20.

Les $CV_{analyses}$ sont élevées, indiquant, si l'on comprend bien les données, probablement une mauvaise préparation des échantillons en laboratoire, c'est-à-dire un broyage et un mélange insuffisant our que chaque pirse d'essai soit de même composition. À partir d'un échantillon de laboratoire, chaque laboratoire devrait être en mesure de répéter les analyses avec un CV inférieur. Comme pour tous les paramètres, l'analyse $CV_{\text{échantillonnage plus analyse}}$ est similaire au $CV_{analyse}$, la variabilité découle clairement des analyses: l'échantillonnage ne crée pas de variabilité supplémentaire significative. La réduction de taille en laboratoire aurait dû être régie par l'approche en nombre de particules. Ces travaux ont servi à rédiger la norme EN 15442. A noter que le cuivre est là encore l'élément le plus variable.

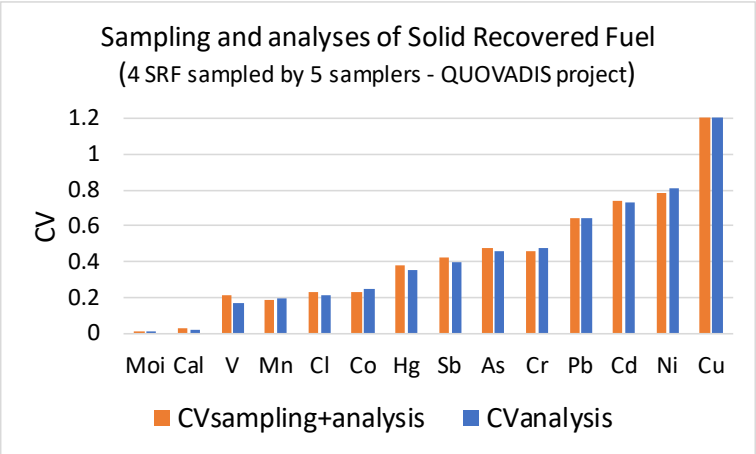


Figure 18 : CV d'échantillonnage + analyses (orange) et CVanalyse (bleu) de différents combustibles solides récupérés (données du projet QUOVADIS présentées dans la norme EN 15442) (Moi = humidité, Cal = valeur calorifique)

Institut national de l'environnement industriel et des risques
Parc technologique Alata • BP 2 • F-60550 Verneuil-en-Halatte
03 44 55 66 77 • ineris@ineris.fr • www.ineris.fr

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable