

no 153494

N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivités

par

Houda GHANDOUR

ANALYSE ET QUANTIFICATION DES EMISSIONS POLLUANTES DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS D'ORIGINE INDUSTRIELLE PAR MESURES DIRECTES AUX SOURCES

Soutenance : 25 avril 1997 devant la Commission d'Examen

<u>Membres du jury :</u>	MM. J.C. DECHAUX	Président
	L. DELFOSSE D. FROELICH	Rapporteurs
	A. ABOUKAIS F. CAZIER E. PUSKARIC	Examineurs



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion et au Centre de Recherches sur l'Environnement Industriel Dunkerquois (CREID).

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur SOCHET, Directeur de Recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'adresse également mes remerciements à Monsieur BOURRELIER, Président du CREID, pour avoir mis à notre disposition le matériel et l'appareillage nécessaires à l'élaboration de ce travail et pour m'avoir accueillie au Centre de Recherches.

Je remercie très sincèrement Monsieur L. DELFOSSE, Professeur à l'Université de Haute Alsace à Mulhouse, et Monsieur D. FROELICH, HDR, Responsable du Projet "Qualité de l'air" chez RENAULT S.A. à Boulogne Billancourt, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à ce jury et d'en être les rapporteurs.

Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à Messieurs A. ABOUKAIS et E. PUSKARIC, Professeurs à l'Université du Littoral, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury.

J'exprime mes plus chaleureux remerciements à Monsieur F. CAZIER, Ingénieur de Recherches et Responsable du Centre Commun de Mesures de l'Université du Littoral, dont la compétence scientifique, la constante disponibilité et les encouragements permanents m'ont permis de mener à bien ce travail. Je voudrais lui exprimer mes plus sincères remerciements pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail.

Je réserve une attention toute particulière à Monsieur le Professeur J.C. DECHAUX, Directeur de Thèse et inspirateur de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour son aide et ses conseils.

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame VILAIN pour son efficacité et l'attention soignée qu'elle a apporté à la dactylographie de ce mémoire. Je voudrais remercier également Mesdames C. FIEY, C. GOUWY et B. CAUET pour leur participation à la frappe et à la lecture de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements et mes amitiés à tout le personnel du laboratoire et plus particulièrement à Messieurs G. MAILLE, B. LHOYEZ, H. TRULLARD. Que Mademoiselle M. LEMENU et Monsieur P. BARTIER reçoivent mes remerciements les plus sincères pour les services rendus dans l'élaboration de ce travail.

Je remercie aussi en les assurant de ma sympathie tous les chercheurs du laboratoire et du CREID pour les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble et pour la bonne ambiance qui a été entretenue.

Je tiens à remercier plus particulièrement Madame A. MERCIER pour son aide et sa collaboration constante et Monsieur M. FOURMENTIN pour sa disponibilité et sa compétence.

SOMMAIRE

Introduction générale	p. 1
Chapitre I : Pollution photochimique et émissions industrielles	p. 4
1. Introduction	p. 5
2. La pollution photochimique de l'atmosphère	p. 5
2.1. Les polluants primaires	p. 7
2.1.1. Les composés organiques volatils	p. 7
2.1.2. Les oxydes d'azote	p. 8
2.2. Les polluants secondaires	p. 8
2.2.1. L'ozone et le nitrate de peroxyacétyle	p. 9
2.2.2. Les acides nitrique et nitreux	p. 10
2.3. Impacts des polluants	p. 11
2.3.1. Impacts sur la santé humaine	p. 11
2.3.2. Impacts sur la végétation	p. 13
2.3.3. Impacts sur les matériaux	p. 13
3. Les composés organiques volatils	p. 13
3.1. Définition	p. 13
3.2. Législation	p. 15
3.3. Sources d'émissions	p. 15
3.3.1. Emissions d'origine anthropique	p. 19
3.3.2. Emissions d'origine industrielle	p. 19
3.4. Réactions d'oxydation	p. 20
3.5. Réactivités	p. 22
3.6. Programme de réduction	p. 25
3.6.1. Réduction des COV issus des transports	p. 25
3.6.2. Réduction des COV issus des industries	p. 25
4. Quantification des émissions industrielles	p. 26
4.1. Encouragements de la littérature	p. 26
4.1.1. Caractérisation et quantification des sources	p. 26
4.1.2. Modélisation chimique et dynamique	p. 30
4.2. Travaux déjà effectués	p. 31
4.3. Les démarches de quantification	p. 33
4.3.1. Recherches des données dans la littérature	p. 34
4.3.3.1.1. Facteurs d'émissions	p. 34
4.3.3.1.2. Emissions par le stockage d'hydrocarbures	p. 35
5. Conclusion	p. 37
Bibliographie	p. 38

Chapitre II : Etude méthodologique au laboratoire de l'utilisation du couplage GC/MS	p. 45
1. Introduction	p. 46
2. Différentes méthodes de prélèvement de COV	p. 47
2.1. Enceintes de prélèvements	p. 47
2.2. Méthodes de prélèvements avec concentration	p. 48
2.2.1. Condensation ou piégeage cryogénique	p. 48
2.2.2. Dissolution dans un solvant	p. 49
2.2.3. Adsorption sur supports solides	p. 49
3. Différents pièges des Composés Organiques Volatils	p. 51
3.1. Le Tenax TA	p. 51
3.2. Le charbon actif	p. 51
3.3. Le carbotrap	p. 51
3.4. Le carboxiène	p. 51
4. Echantillonnage et conservation des COV	p. 52
5. Thermostation de la cartouche de prélèvement	p. 52
6. Techniques de désorption	p. 55
6.1. Désorption par extraction dans un solvant	p. 55
6.2. Désorption thermique	p. 55
7. Séparation des COV par chromatographie	p. 56
7.1. Principe	p. 56
7.2. Chromatographie en phase gazeuse de paillasse	p. 56
7.2.1. Performances des colonnes capillaires	p. 57
7.2.1.1. Séparation des hydrocarbures légers	p. 57
7.2.1.2. Séparation des hydrocarbures lourds	p. 58
7.3. Chromatographie en phase mobile	p. 60
7.3.1. Présentation	p. 61
7.3.2. Descriptif technique	p. 61
7.3.3. La séparation chromatographique	p. 62
7.3.4. Analyse rapide de l'air	p. 67
7.3.5. Performances du spectromètre mobile	p. 67
7.3.5.1. Les essais au laboratoire	p. 67
7.3.5.2. Les essais sur le terrain	p. 68
8. Couplage chromatographie - spectrométrie de masse	p. 72
9. Identification des COV par la spectrométrie de masse	p. 73
9.1. Principe	p. 73
9.2. La source à impact électronique	p. 74
9.3. Les analyseurs	p. 75
9.3.1. Analyseurs quadripolaires	p. 75

9.3.2. Le quadripôle ion trap ou quistor - quadripôle ion store	p. 75
9.3.2.1. Principe général	p. 75
9.3.2.2. Ion trap detector	p. 77
9.4. Les détecteurs multiplicateurs d'électrons	p. 77
10. Quantifications des composés organiques volatils	p. 78
10.1. But de la quantification	p. 78
10.1.1. Spécificité	p. 78
10.1.2. Sensibilité et limite de détection	p. 80
10.1.3. Volume de perçage	p. 81
11. Dosage des hydrocarbures légers	p. 82
11.1. Description et préparation	p. 83
11.2. La séparation chromatographique	p. 84
11.3. Limite de détection	p. 85
11.4. Détermination des volumes de perçage	p. 86
12. Dosage des composés aromatiques	p. 88
12.1. Description et séparation chromatographique	p. 88
12.1.1. Limite de détection	p. 88
12.2. Linéarité	p. 89
12.2.1. Injection seringue	p. 89
12.2.2. Désorption thermique	p. 95
12.3. Perte des composés légers	p. 97
12.4. Volume de perçage	p. 99
12.4.1. Cartouches de Tenax	p. 99
12.4.2. Cartouches de carbotrap B et C	p. 100
13. Dosage des alcanes	p. 100
13.1. Description et séparation chromatographique	p. 100
13.2. Limite de détection	p. 101
13.3. Volume de perçage	p. 102
13.3.1. Cartouches de Tenax	p. 102
14. Dosage des composés polaires	p. 103
14.1. Description et séparation	p. 103
14.2. Limite de détection	p. 105
14.3. Comparaisons des modes d'injections et perte de composés légers	p. 105
14.4. Volume de perçage	p. 106
14.5. Linéarité	p. 107
15. Quantification des composés sans étalons	p. 112
15.1. Les coefficients de réponse des composés aromatiques	p. 112
15.2. Les coefficients de réponse des alcanes	p. 115
15.2.1. Alcanes ramifiés	p. 115
15.2.2. Alcanes linéaires	p. 117

15.2.2.1. Alcanes linéaires C6 - C12	p. 117
15.2.2.2. Alcanes linéaires C16 - C30	p. 119
15.3. Les coefficients de réponse des composés polaires	p. 122
15.3.1. Alcools	p. 122
15.3.2. Cétones	p. 122
15.3.3. Aldéhydes	p. 123
15.4. Les rapports de coefficients de réponse	p. 124
16. Conclusion	p. 125
Chapitre III : Description des campagnes de mesures, identification et quantification de COV	p. 130
1. Introduction	p. 131
2. Mesure des émissions de COV en continu	p. 131
2.1. Principe de la détection à ionisation de flamme	p. 132
2.2. Mesures des hydrocarbures non méthaniques	p. 132
2.3. Les indices COV	p. 133
3. Description de la zone industrielle Dunkerquoise	p. 134
4. Campagnes de mesures effectuées en usine d'incinération d'ordures ménagères	p. 137
4.1. Déchets ménagers	p. 137
4.1.1. Gestion	p. 137
4.1.2. Définition	p. 138
4.1.3. Dépollution	p. 138
4.2. Procédés d'incinération	p. 139
4.2.1. Température de combustion	p. 139
4.2.2. Temps de séjour	p. 139
4.2.3. Turbulence	p. 140
4.3. Campagne de mesures organisée à l'UIOM de Petite Synthe	p. 140
4.3.1. Présentation de l'usine	p. 140
4.3.2. Emissions	p. 140
4.3.3. Campagne de mesures de Janvier 1993	p. 141
4.3.3.1. Description des prélèvements	p. 141
4.3.3.2. Extraction dans un solvant et analyse par CPG/MS	p. 141
4.3.4. Campagne de mesures organisée en Décembre 1994	p. 144
4.3.4.1. Traitements de mesures spécifiques de COV	p. 144
4.3.4.2. Quantification de COV	p. 145
4.4. Campagne de mesures de Mai 1996 dans une UIOM	p. 147
4.4.1. Dépollution des fumées	p. 147

4.4.2. Mesures spécifiques de COV	p. 148
4.4.2.1. Prélèvements des hydrocarbures lourds	p. 148
4.4.2.2. Prélèvements des hydrocarbures légers	p. 155
4.4.3. Mesures en continu	p. 157
5. Campagne de mesures effectuée dans une raffinerie	p. 159
5.1. Procédés de fabrication	p. 159
5.2. Emissions de COV	p. 159
5.2.1. Stockage des hydrocarbures	p. 159
5.2.2. Unités de production	p. 160
5.2.3. Décantations	p. 160
5.2.4. Chargements	p. 160
5.2.5. Cheminées	p. 161
5.2.6. Conclusion	p. 161
5.3. Analyse des eaux usées des bassins de stockage et de procédés	p. 162
5.3.1. Extraction continue avec l'hexane	p. 162
5.3.1.1. Analyse par CPG/MS	p. 163
5.3.2. Extraction avec l'hexane des hydrocarbures du flocculat	p. 164
5.3.2.1. Analyse par CPG/MS	p. 164
5.4. Mesures spécifiques de COV au crackeur catalytique	p. 166
5.4.1. Craquage catalytique	p. 166
5.4.2. Conditions de prélèvement et d'analyse	p. 166
5.4.3. Identification et quantification des COV	p. 166
6. Usine de fabrication de boîtes de boissons métalliques	p. 169
6.1. Procédés industriels	p. 169
6.2. Présentation de l'usine	p. 169
6.3. Emissions	p. 169
6.4. Description de la campagne de mesure	p. 170
6.4.1. Présentation	p. 170
6.4.2. Conditions opératoires	p. 170
6.4.3. Mesures des COV	p. 171
6.4.3.1. Chaudières	p. 171
6.4.3.2. Fours sécheurs	p. 180
6.4.3.3. Ventilateurs d'extraction	p. 185
6.4.3.4. Refroidisseurs	p. 191
6.4.3.5. Incinérateur	p. 195
6.5. Conclusion	p. 198
7. Campagne de mesures effectuée dans une usine sidérurgique	p. 200
7.1. Procédés industriels	p. 200
7.1.1. Cokerie	p. 200
7.1.2. Homogénéisation - agglomération	p. 200
7.1.3. Hauts fourneaux	p. 200
7.1.4. Aciéries	p. 201
7.1.5. Laminoirs	p. 202

INTRODUCTION GENERALE

La communauté internationale focalise son attention depuis quelques années sur les composés organiques volatils (COV), coupables d'une pollution photochimique qui traverse les frontières et dont certains se révèlent toxiques ou cancérigènes. Les réglementations nationales et communautaires se succèdent à un rythme soutenu pour imposer des limites d'émission et des procédures de surveillance de plus en plus sévères. Les respecter exige tout d'abord de contrôler les émissions de COV par la mesure, puis de les réduire.

Les composés organiques volatils jouent un rôle très important dans la formation des oxydants photochimiques tels que le peroxyacétylnitrate (PAN), l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide nitreux (HNO_2). Ce sont, avec les oxydes d'azote, les précurseurs du « smog » photochimique. Les pointes de pollution, que nous pouvons observer dans grand nombre de villes de fort trafic automobile, sont consécutives à de fortes émissions d'oxydes d'azote (NO_x) et de COV. Ces espèces provenant, d'une grande part de la combustion des essences et pour une part moins importante des industries, exercent des effets néfastes sur l'homme et sur l'environnement.

Devant la gravité du phénomène, il est urgent de mesurer les concentrations de polluants atmosphériques, d'interpréter les résultats pour pouvoir ensuite apporter des remèdes efficaces. Le but ultime de cette étude est de contrôler la pollution atmosphérique dans le dunkerquois, et éventuellement d'étendre cette stratégie de contrôle au niveau national. Le fil directeur de cette stratégie consiste à utiliser un modèle physico-chimique et dynamique exploitant des données issues de mesures en continu et des mesures spécifiques faites par un camion laboratoire.

Dans un premier temps nous décrivons la pollution photooxydante et l'influence des émissions industrielles sur ce phénomène. Nous évoquerons ainsi l'importance de la quantification des COV d'origine industrielle dans la lutte contre la pollution atmosphérique.

Dans un second temps nous nous proposons de mettre au point des méthodes analytiques nous permettant d'identifier et de quantifier les COV par mesures directes sur sites, grâce au couplage de la chromatographie gazeuse et de la spectrométrie de masse mobile. En effet, cette méthode permet, après échantillonnage représentatif, de séparer et d'identifier les diverses molécules présentes (pouvant aller jusqu'à 150 molécules différentes). Etant donné les progrès réalisés dans la description de la chimie atmosphérique et la sophistication subséquente des mécanismes, il n'est plus suffisant d'effectuer un dosage des hydrocarbures non-méthaniques totaux par détection à ionisation de flammes (FID).

Dans la première partie de notre travail, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage d'hydrocarbures atmosphériques aux sources d'émissions. Il s'agit là d'une tâche ardue car le nombre de composés organiques est assez considérable. Ce travail comprendra l'étude des conditions

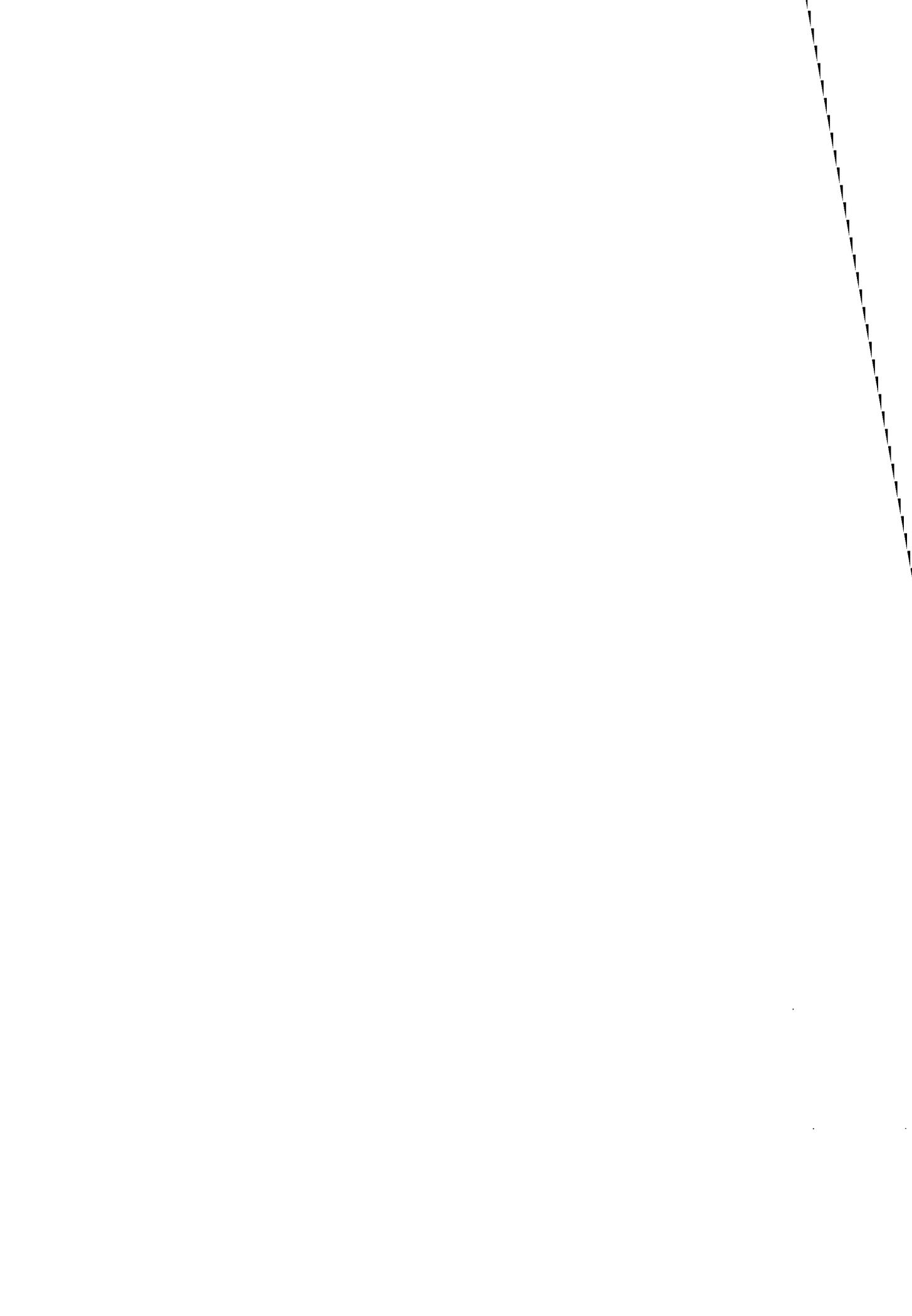
de piégeages et de prélèvements, la séparation ainsi que l'identification des COV d'abord au laboratoire et ensuite sur le terrain.

Il y a un pas important à franchir entre la mise au point d'une méthode analytique au laboratoire et son application sur le terrain car la complexité de mélanges réels est la cause de problèmes d'interférences. Or les méthodes analytiques doivent avoir une sensibilité élevée, une spécificité fiable, un temps de réponse rapide, une mise en oeuvre facile et une mobilité.

Pour cela dans la seconde partie de ce travail, nous avons cherché à optimiser les conditions de travail directement sur site. Nous avons mis au point une méthode d'analyse et de quantification de COV par mesures directes aux sources d'émission.

La dernière partie du travail sera liée à la quantification des émissions industrielles qui a plutôt fait l'objet d'estimations jusqu'à présent. Elle devra se faire en étroite relation avec le milieu industriel. Cet inventaire se heurtera sans doute à des difficultés techniques dues à la nature et à la quantité des émissions dans certains sites, ainsi qu'à la nature et l'état des industries émettantes. En parallèle, des mesures en continu seront réalisées pour avoir un aperçu des process. Les appareils commerciaux de mesure que nous avons testés ne suffisent pas toujours à faire un bilan total et correct de la pollution en raison des interférences dans les méthodes de mesure. C'est notamment le cas des hydrocarbures, où les meilleurs mécanismes chimiques utilisés actuellement nécessitent une analyse espèce par espèce. On doit donc disposer de méthodes performantes pour doser les espèces chimiques critiques.

Enfin ce travail fournira des données d'entrée pour une utilisation scientifique basée sur l'interprétation quantitative des résultats obtenus par modélisation/simulation numérique, avec validation par comparaison des résultats expérimentaux de mesure sur le terrain avec les valeurs calculées.



CHAPITRE I

POLLUTION PHOTOCHEMIQUE

ET EMISSIONS INDUSTRIELLES

1. Introduction

Depuis l'avènement de l'ère industrielle, les rejets de certains polluants dans l'air ambiant ne cessent d'augmenter et ce n'est que depuis quelques années que les effets nocifs des oxydants photochimiques se font ressentir. L'impact de ce phénomène sur notre écosystème est de plus en plus préoccupant et la protection de notre environnement est sûrement une priorité des années 90.

Les activités humaines (industries, transports...) entraînent le rejet dans l'atmosphère terrestre d'une grande variété de produits, les plus préoccupants à l'heure actuelle, sont les oxydes d'azote (NOx) et les composés organiques volatils (COV). Ces produits exercent des effets néfastes sur l'homme et sur l'environnement.

Dans ce travail, nous nous intéressons particulièrement aux composés organiques volatils d'origine industrielle. Parallèlement les polluants inorganiques font partie des travaux de recherche d'une autre personne de notre équipe.

Dans un premier temps, nous décrirons la pollution photooxydante et ses conséquences sur l'homme et l'environnement et dans un second temps, nous détaillerons l'influence des COV dans la formation des oxydants photochimiques.

Enfin, nous expliquerons l'importance qu'accorde le monde entier à la spécification et la quantification des COV dans la lutte contre la pollution atmosphérique.

2. La pollution photochimique de l'atmosphère

Nous avons observé depuis déjà longtemps que l'association de COV, de NOx et d'énergie solaire sur un même site contribuait à développer ce qu'on appelle un « smog photochimique » qui se traduisait par la formation d'ozone mais aussi de nombreux composés hydrocarbonés oxydés et nitrés. Ces phénomènes de smog photochimique semblent être répandus non seulement dans des zones urbaines mais aussi dans des zones rurales à partir des polluants précurseurs ou primaires (NOx et COV) provenant des zones elles-mêmes (forêts, élevage, agriculture).

Les polluants primaires interagissent sous l'influence des rayons ultraviolets d'origine solaire et conduisent à la formation de polluants secondaires selon des cycles dont ceux du dioxyde d'azote (figures 1 et 2). En effet, ces corps qu'on appelle aussi précurseurs peuvent être transportés et dispersés suivant les conditions météorologiques et simultanément subissent des transformations chimiques et physiques. Il se forme ainsi une catégorie de corps que l'on nomme "oxydants photochimiques" essentiellement de l'ozone,

du P.A.N.(nitrate de peroxyacétyle), du peroxyde d'hydrogène, des acides nitreux et nitrique. Ces polluants retombent à la surface de la terre soit par dépôt sec, soit par voie humide et peuvent atteindre une multitude de récepteurs. Ils exercent ainsi des effets néfastes sur la santé humaine, les végétaux et les constructions.

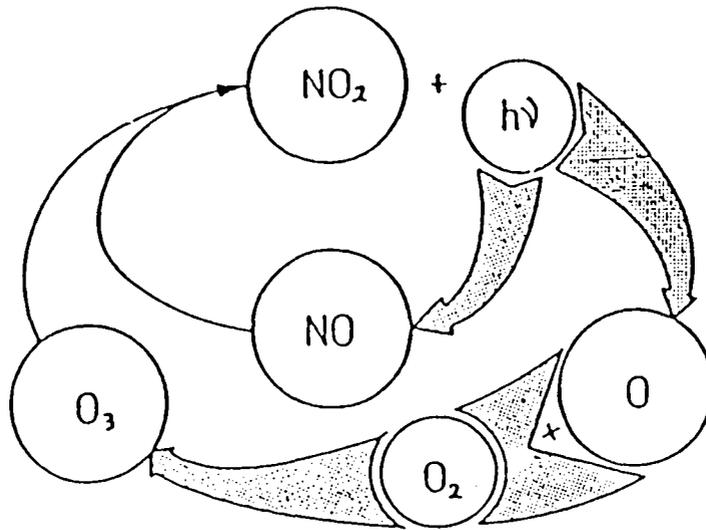


Figure 1 : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en absence d'ensemble.

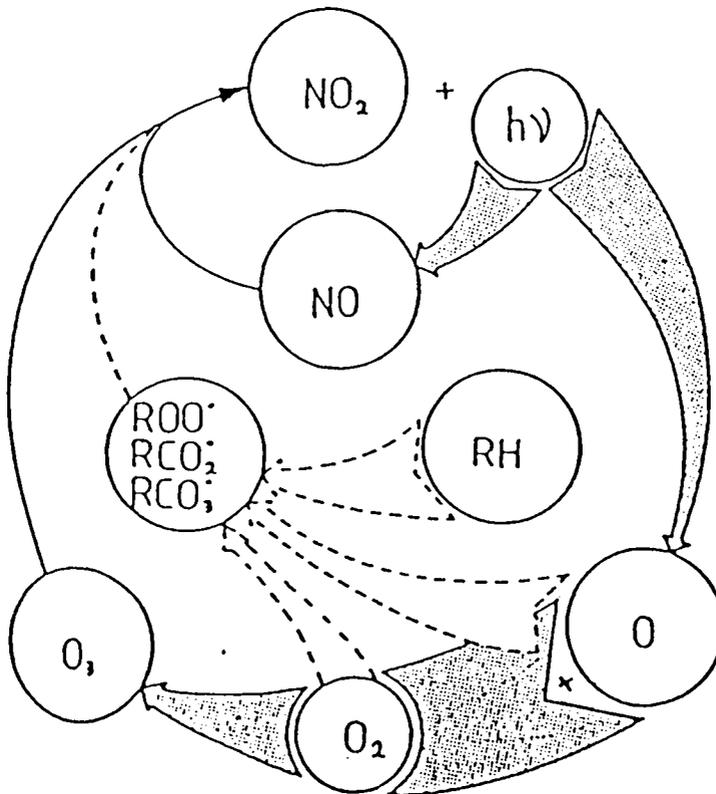


Figure 2 : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en présence d'hydrocarbures.

Devant la gravité du phénomène, il est urgent de pouvoir apporter des solutions au problème de la pollution troposphérique. Notre équipe travaille sur le sujet depuis plus de dix ans. Ses travaux de recherche ont été orientés aussi bien sur les polluants primaires que sur les polluants secondaires (1, 2, 3, 4, 5, 6).

2.1. Les polluants primaires

2.1.1 Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils seront définis plus loin, mais nous ne parlerons ici que de leurs émetteurs et leur implication dans la pollution photooxydante. Les deux émetteurs les plus importants sont le cycle complet du pétrole et du gaz (transport, raffinage, distribution, commercialisation, combustion) et l'évaporation des solvants organiques (figure 3).

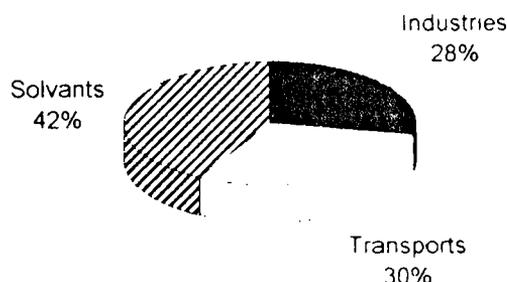


Figure 3 : Emissions d'hydrocarbures en 1983.

Les composés organiques volatils sont impliqués dans les problèmes de pollution troposphérique par :

- leur contribution dans la formation des problèmes photochimiques,
- leur toxicité propre pour certains d'entre eux,
- leur implication dans les nuisances olfactives.

La mesure des COV à l'émission est donc un besoin bien réel qui ne fera que s'accroître à l'avenir. Une taxe parafiscale sur les COV a été mise en place à partir de fin 1995, ainsi que des limitations de seuil de concentrations de composés présents dans l'atmosphère.

2.1.2. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{NO}_x$) sont émis essentiellement par les transports (76%), les installations de combustion (17%) et les procédés industriels (7%), chiffres estimatifs donnés par le Ministère français de l'Environnement en 1989. Ils proviennent principalement de la combustion à haute température de carburants pétroliers, de foyers thermiques et des moteurs à combustion interne.

Lors des processus de combustion à haute température, l'oxyde d'azote NO produit est ensuite oxydé pour donner le dioxyde d'azote NO_2 . La réaction $2 \text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$ ne se produit que très peu dans l'atmosphère en raison de la faible concentration de NO ; l'oxydation se produit en fait par une série de réactions complexes, moléculaires ou radicalaires, comme $\text{HO}_2 + \text{NO}$ ou $\text{NO} + \text{O}_3$. Les oxydes d'azote ainsi produits, réagissent avec les hydrocarbures sous l'influence des rayons ultraviolets d'origine solaire et conduisent à la formation des oxydants photochimiques selon des cycles dont un exemple est illustré par le cycle photolytique du dioxyde d'azote en présence d'hydrocarbures (figure 2).

En France, les émissions d'oxyde d'azote sont de l'ordre de 1,6 million de tonnes par an (7). Elles sont représentées dans le tableau I pour l'année 1988.

Secteur	Quantité émise en 1988 (en Kt)	Pourcentage
Résidentiel et tertiaire	63	3,9
Chauffage urbain	15	0,9
Industrie + agriculture	100	6,2
Centrales thermiques	91	5,6
Transformation d'énergie	13	0,8
Total combustion	283	17,4
Total procédés industriels	106	6,6
Total transports	1227	76
Somme	1615	100

Tableau I : Inventaire estimatif des émissions d'oxydes d'azote en France en 1988 (7).

2.2. Les polluants secondaires

Les polluants secondaires ou " les oxydants photochimiques " sont produits par réactions physico-chimiques des polluants primaires qui ont été dispersés et transportés dans l'atmosphère. Ils comprennent : H_2SO_4 , Sulfates, Nitrates et les principaux oxydants photochimiques tels que l'ozone (O_3), le nitrate de peroxyacétyle (P.A.N.), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les acides

nitriques (HNO_3) et nitreux (HNO_2) ainsi que des radicaux libres, des aérosols, etc ...

2.2.1. L'ozone et le nitrate de peroxyacétyle

L'ozone (O_3) et le nitrate de peroxyacétyle (PAN) sont deux indicateurs de la pollution photoxydante. Ils ont des effets toxiques qui se manifestent par une irritation de l'appareil respiratoire, une irritation des yeux (8) et une altération de la végétation.

L'ozone : Les concentrations en ozone, en zone urbaine, sont de l'ordre de quelques dizaines de ppb (parties par billion). Elles peuvent être très élevées, et tout particulièrement lorsque se forme le smog photochimique. Nous avons ainsi enregistré lors de la campagne de Fos-Berre en 1986, des teneurs maximales de l'ordre de 300 ppb, soit environ six fois les valeurs des moyennes françaises, mais nettement inférieures à celles que peuvent enregistrer des villes comme Los Angeles (580 ppb) ou Mexico (200 ppb en moyenne annuelle, avec des pointes à 1000 ppb). L'ozone a aussi fait l'objet d'études bien détaillées dans des travaux de recherches de notre équipe (9,10).

Le nitrate de peroxyacétyle : Les concentrations en PAN, en l'absence de pollution spécifique sont de l'ordre du ppb. Les mesures effectuées par notre équipe lors de la campagne des Vosges en 1986 ont permis d'enregistrer des niveaux variant de 0,2 à 4 ppb au col du Donon. La figure 4 montre les variations des concentrations en PAN et en Ozone au niveau du sol à Harwell (Grande Bretagne) pendant 2 jours en août 1974.

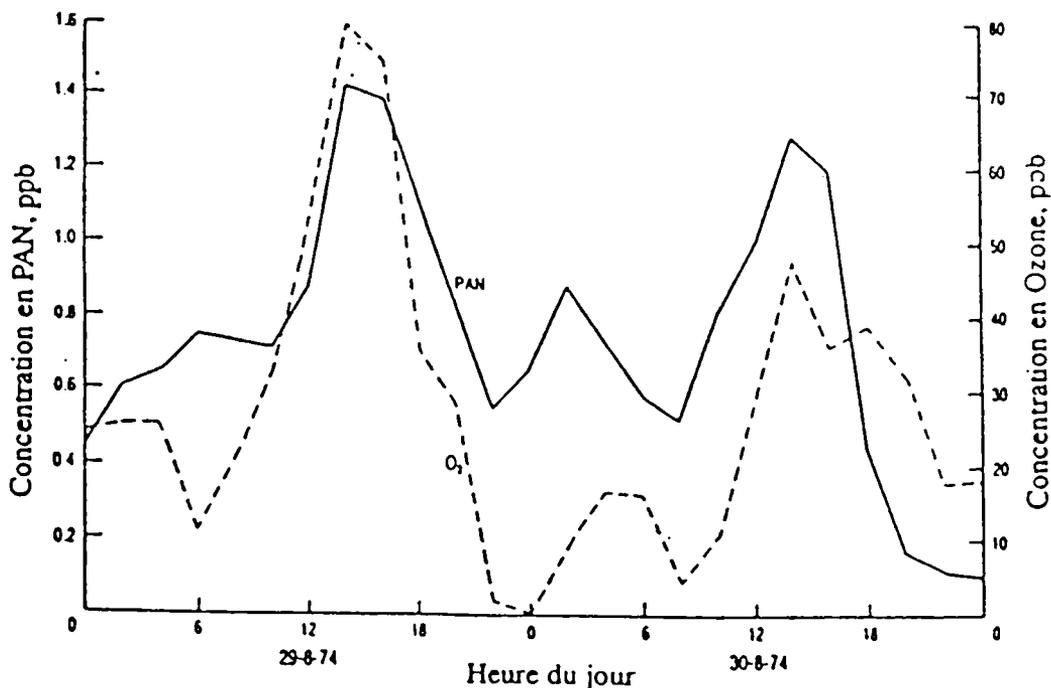


Figure 4 : Variation des concentrations de P.A.N. et d'ozone au niveau du sol à Harwell, Oxforshire, pendant 2 jours en août 1974.

2.2.2. Les acides nitrique et nitreux

L'acide nitrique (HNO_3) : Les concentrations en HNO_3 sont corrélées avec celles d'autres polluants photochimiques comme l' O_3 , le PAN, et NO_2 . Pendant l'épisode du smog photochimique à Claremont en Californie en 1978, des mesures par spectroscopie I.R.T.F. réalisées par PITTS et coll. (11) nous confirment la corrélation des concentrations de HNO_3 , avec celles de O_3 et de PAN (figure 5).

Les concentrations en HNO_3 peuvent atteindre une valeur maximale de 49 ppb. La présence de HNO_3 dans l'atmosphère entraîne l'acidification des pluies, du brouillard et du dépôt sec. La réaction de HNO_3 avec l'ammoniac ou des aérosols contribue à réduire la visibilité dans les villes.

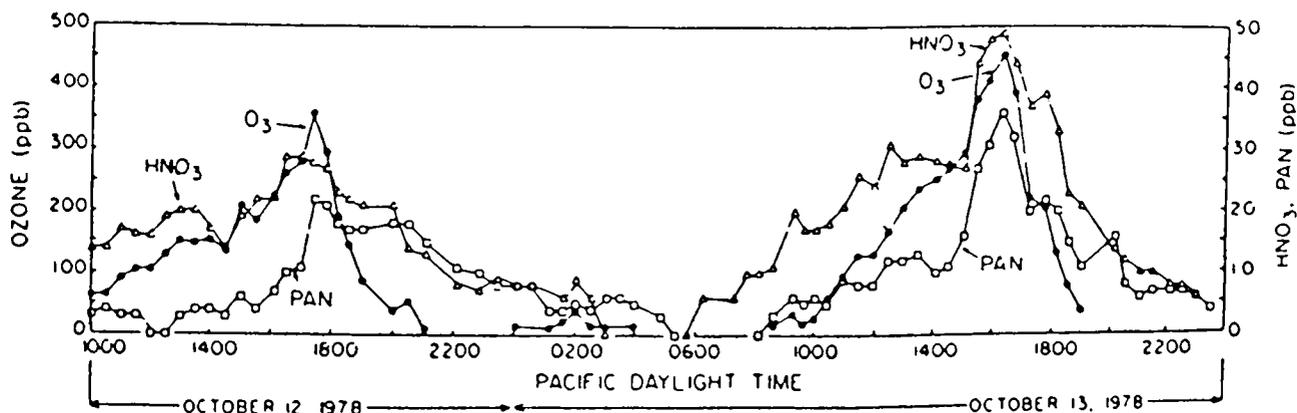


Figure 5 : Profils des concentrations de l'ozone, du P.A.N. et de l'acide nitrique au cours d'un épisode de smog photochimique à Claremont, Californie les 12 et 13 octobre 1978.

L'acide nitreux (HNO_2) : Les concentrations de HNO_2 sont en anticorrélation avec celle de HNO_3 , O_3 et PAN. Des profils journaliers de concentrations de l'acide nitrique et nitreux sont représentés sur la figure 6.

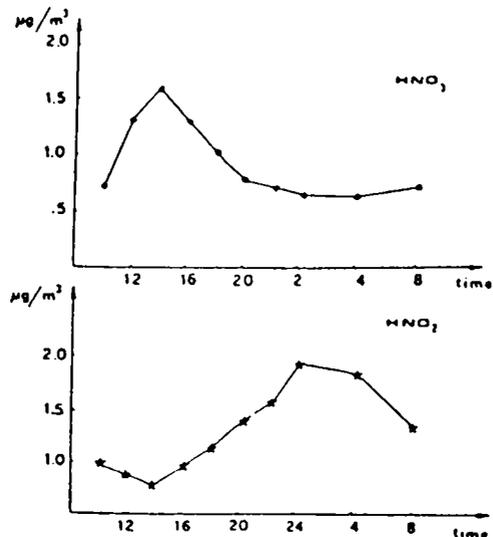


Figure 6 : Variations diurnes des concentrations de HNO_3 et HNO_2 mesurées à Rome, 3-4 Février 1986.

Les études des italiens (12) résument bien les situations : pour HNO_3 on a bien un maximum vers 14 h et pour HNO_2 , à l'inverse, on retrouve bien le maximum nocturne, la variation de HNO_3 dépend essentiellement de la réaction de NO_2 avec le radical OH, tandis que l'acide nitreux a une tendance opposée, à savoir formation avec un maximum la nuit (la réaction hétérogène avec NO_2) et jusqu'au lever du soleil où il est rapidement photolysé par la lumière du soleil ($\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$) et réapparaît pendant la nuit.

2.3. Impacts des polluants

“ Les Composés Organiques Volatils commettent leurs méfaits avec la complicité des Oxydes d'azote (NO_x) ” car libérés dans l'atmosphère ils interagissent sous l'influence des rayons ultraviolets solaires, augmentant ainsi les concentrations d'Ozone (O_3) dans les basses couches de l'atmosphère.

D'une part, les COV ont un impact négatif sur l'environnement - pluies acides, dépérissement de forêts - et détériorent certains matériaux d'origine organique comme le caoutchouc.

D'autre part, ils sont responsables des troubles de santé tels que les irritations de l'appareil respiratoire ou des yeux. Les solvants sont, en particulier, connus pour leur effet destructeur sur le système nerveux et le foie, et soupçonnés d'être cancérigènes.

Un inventaire des risques liés à la pollution atmosphérique est présenté sur la figure 7. Il mentionne les risques pour la santé, pour l'environnement naturel et pour les constructions.

2.3.1. Impacts sur la santé humaine

Les niveaux élevés de pollution atmosphérique dans les centres urbains ou industriels sont particulièrement dangereux pour les personnes souffrant de maladies chroniques (13) (asthme...), les enfants et les personnes âgées.

Les oxydes d'azote entraînent l'irritation de petits conduits respiratoires et des alvéoles pulmonaires.

Les COV émis dans l'atmosphère peuvent avoir des effets sur la santé humaine. Ces effets peuvent être liés aux substances elles-mêmes ou à leurs produits de transformation. Les alcanes, alcènes et alcynes sont des composés en général peu toxiques. Les hydrocarbures aromatiques sont des irritants des yeux, certains sont cancérigènes. Le risque de leucémie lié au benzène est bien connu.

Les effets toxiques de l'ozone et des oxydants photochimiques se manifestent surtout à court terme par une irritation de l'appareil respiratoire et une irritation des yeux (14). Des concentrations atmosphériques supérieures à 0,5 ppm suffisent pour diminuer la performance dans l'expiration. Ces polluants peuvent provoquer, à long terme, des maladies graves (cancer).

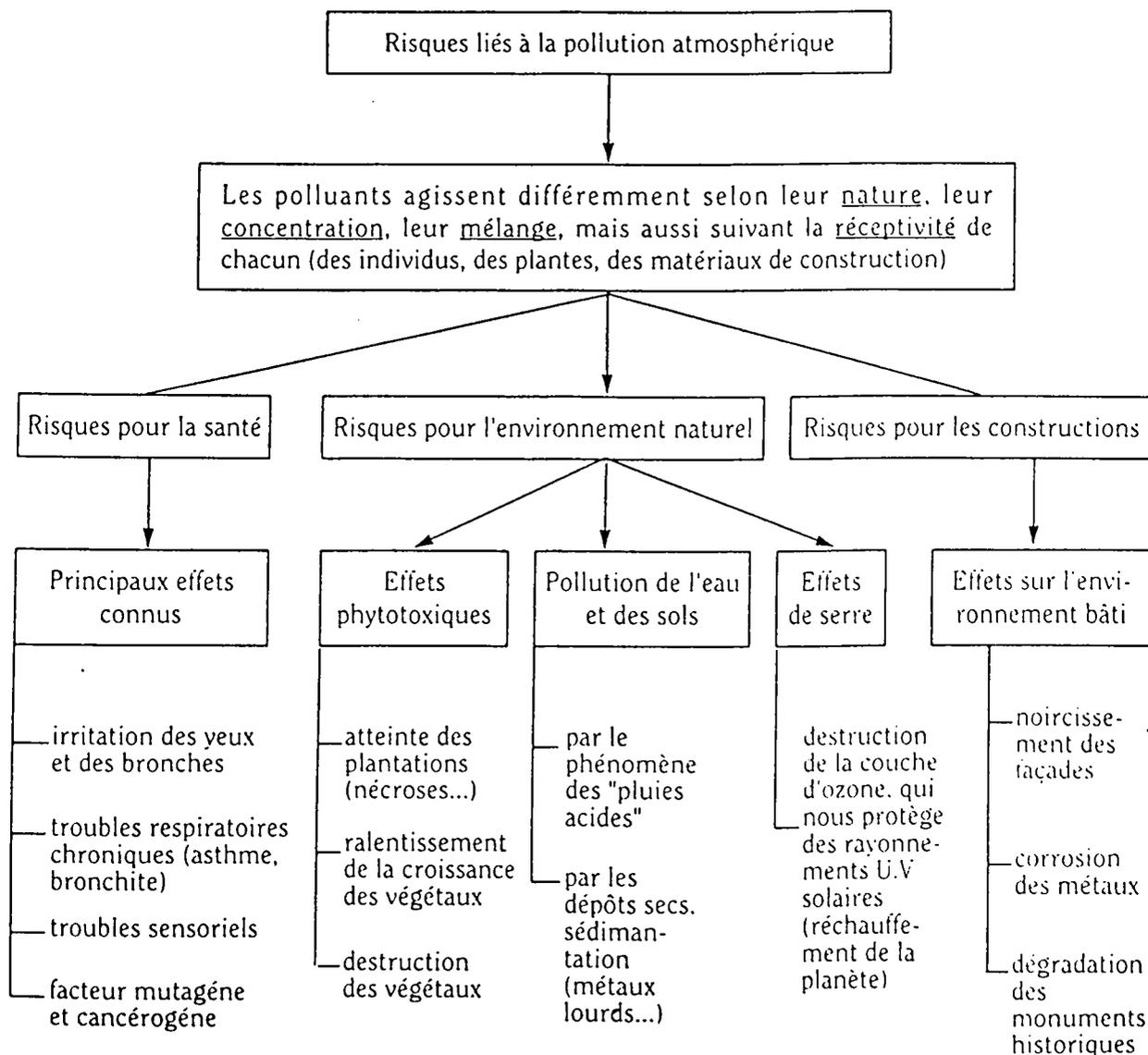


Figure 7 : Inventaire des risques liés à la pollution atmosphérique.

Des études épidémiologiques sur des populations vivant ou travaillant dans des lieux différents permettent une approche statistique entre activité et mortalité ou maladies graves.

Enfin de nombreuses incertitudes subsistent sur le lien entre mortalité journalière par les particules et le SO₂ présent dans l'air ambiant (15).

2.3.2. Impacts sur la végétation

L'une des premières manifestations de la pollution photochimique de l'air s'est traduite par des dommages concernant les végétaux. Ces dommages sont si caractéristiques que certains pays, surtout les Etats-Unis et les Pays-Bas, utilisent certaines plantes sensibles comme indicateurs biologiques de la pollution photochimique de l'air. Le tabac est souvent utilisé comme plante indicatrice de la pollution. La bio indication végétale est une science qui ne cesse de progresser dans la lutte contre la pollution atmosphérique (16).

Les dommages causés à la végétation sont caractérisés par la zébrure, l'argenture, la tacheture et la découpeure des feuilles. On note une décoloration et un noircissement de feuilles dans des cas graves.

L'ozone, le dioxyde d'azote et le nitrate de peroxyacétyle ont des effets phytotoxiques sur la végétation. D'après les données de la littérature, l'ozone apparaît comme l'élément phytotoxique le plus important de la réaction photochimique. L'éthylène est le seul hydrocarbure ayant des effets nuisibles sur la végétation à des faibles concentrations.

La pollution acide est essentiellement due au dioxyde de soufre, aux oxydes d'azote et aux composés chlorés, qui retombent sur le sol sous forme de dépôts secs et sont transformés en sulfates, nitrates et chlorures que l'on retrouve dans les précipitations (17).

2.3.3. Impacts sur les matériaux

L'ozone a fait l'objet d'une attention particulière car, par son pouvoir oxydant très fort, il accélère la détérioration des matériaux d'origine organique. Il peut couper, au niveau des doubles liaisons, les chaînes de polymères tels que le caoutchouc naturel ou le polybutadiène. La structure polymérisée des peintures est également altérée par l'ozone. Les peintures à l'huile sont celles qui supportent le moins bien les effets de l'ozone.

L'effet de la pollution est également observé en ville sur les oeuvres d'art et les monuments historiques. Les dégradations observées sont attribuées aux pluies acides qui solubilisent les carbonates constituant des pierres et aux particules noircissant les parois superficielles (18).

3. Les composés Organiques volatils

3.1. Définition

On peut détecter les COV, les analyser, les quantifier ou étudier leurs effets, mais il est aussi très important de les définir. Il n'y a pas vraiment de définition européenne, il s'agit des composés binaires de Carbone et

d'Hydrogène. L'Agence Américaine pour la protection de l'environnement U.S. EPA (19) évoque la définition suivante :

« Un COV est un composé organique qui, lorsqu'il est présent dans l'atmosphère, peut y séjourner assez longtemps pour participer aux réactions photochimiques. Alors qu'il n'y a pas de limite précise entre les composés organiques volatils et non volatils, la fraction prédominante de COV représente les composés qui s'évaporent rapidement à température ambiante. Presque tous les composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont des tensions de vapeur supérieures à 0,1 mmHg dans les conditions normales. »

Une autre définition a été donnée par la norme NFX43-301 qui parle de « tous les composés contenant du Carbone (sauf les oxydes de Carbone, l'acide cyanhydrique, les cyanures et les Sulfures de Carbone présents en phase gazeuse »

La notion de volatilité quant à elle, reste encore un peu plus floue. Un composé organique est dit volatil si sa tension de vapeur dans les conditions normales de température et de pression est suffisamment élevée pour qu'il se trouve presque totalement à l'état de vapeur. Aux Etats-Unis, la tension de vapeur seuil a été fixée à 0,13 Pa. En Europe, les instances communautaires n'ont indiqué aucun seuil général. Seuls les solvants font l'objet d'une précision, avec un seuil de 10 Pa.

En outre sont également considérés comme volatils des composés qui ne répondent pas à ces critères mais qui sont émis dans l'atmosphère sous forme de vapeur parce qu'ils sont issus de phénomènes de combustion et donc rejetés à haute température (pots d'échappements, cheminées d'usines, fours, ...).

Le gaz naturel « méthane » CH_4 est exclu du terme COV puisqu'il ne participe pas aux réactions photochimiques à faible échelle de temps. Il est principalement rejeté par les sources naturelles ou semi-naturelles (fermentation, élevage, extraction et transport du gaz naturel, etc...). Sa concentration dans l'air ambiant est relativement élevée (1 à 2 ppm, soit $600 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Il n'était jusqu'à présent pas compté dans les inventaires d'émissions puisqu'il n'est pas toxique et très peu réactif. Ce point de vue est en train de changer très rapidement car le méthane est compromis dans « l'effet de serre ».

Le terme COV recouvre les grandes familles de la chimie organique telles que les alcanes, les alcènes, les alcyne, les alcools, les aldéhydes, les esters, les cétones et les aromatiques ainsi que des composés biologiquement ou photochimiquement actifs et les solvants.

L'évocation du terme C.O.V. implique des notions telles que la toxicité et la nocivité (20). Les COV tombent sous le coup d'une mise en examen voire même une accusation pour leur implication dans la pollution photooxydante, dans l'effet de serre, dans le gaspillage d'énergie et de matières premières et dans les risques liés à la santé.

3.2. Législation

De nombreuses actions sont engagées pour réduire les émissions de composés organiques volatils. Ces actions en faveur d'une réduction des émissions des hydrocarbures et solvants se traduisent notamment par :

- l'arrêté ministériel du 4 septembre 1986 sur les stockages d'hydrocarbures,
- la circulaire du 11 juillet 1987 sur les véhicules automobiles, 987 sur l'application des peintures
- l'instruction technique du 5 avril 1988 sur les imprimeries,
- l'instruction technique du 25 août 1988 sur les installations de prélaquage,
- l'arrêté ministériel du 1er mars 1993 (annexe I).

Ce dernier fixe une valeur limite de concentration en COV des rejets égale à 150 mg/Nm³ pour des débits massiques supérieurs à 2 kg/h, une valeur limite de 50 mg/Nm³ en COV pour les gaz issus des incinérateurs, et pour les COV plus toxiques définis dans l'arrêté, une valeur limite de 20 mg/Nm³ pour des débits supérieurs à 0,1 kg/h.

Des textes réglementaires récents tels que le décret du 3 mai 1995 instituent la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique jusqu'au 31 décembre 1999. D'autres textes sont relatifs à l'évaluation d'émissions des polluants taxés. Le produit de la taxe est affecté à la lutte contre la pollution atmosphérique en accordant des aides :

- pour les projets de développement technologique en matière de prévention et de mesure de la pollution de l'air ;

- pour la réalisation d'équipements de prévention, de réduction ou de mesure des polluants taxés : SO₂, H₂S, NO_x, N₂O, HCl, COV, dioxines et furanes.

La taxe parafiscale sur les COV est obligatoire depuis 1996. Elle s'élève à 180 francs par tonne de polluant rejeté.

3.3. Sources d'émissions

Les émissions mondiales de COV sont estimées à un milliard de tonnes par an. Elles sont d'origine naturelle (90% des émissions totales) ou anthropique (10 % des émissions totales). Nous distinguons les sources directes ou primaires de pollution (canalisées et non canalisées) et les sources de pollution

qualifiées d'indirectes ou secondaires issues de réactions atmosphériques complexes.

La figure 8 représente les principales sources de pollution atmosphérique directes. Dans les émissions canalisées nous distinguons les émissions dues aux chauffages, aux procédés industriels, à l'incinération des ordures ménagères, à la circulation automobile et aux stations service. Les émissions non canalisées enveloppent les poussières par envols, les procédés industriels, les stockages et distributions d'hydrocarbures, le stockage de produits fermentescibles, les engrais et les fumeurs.

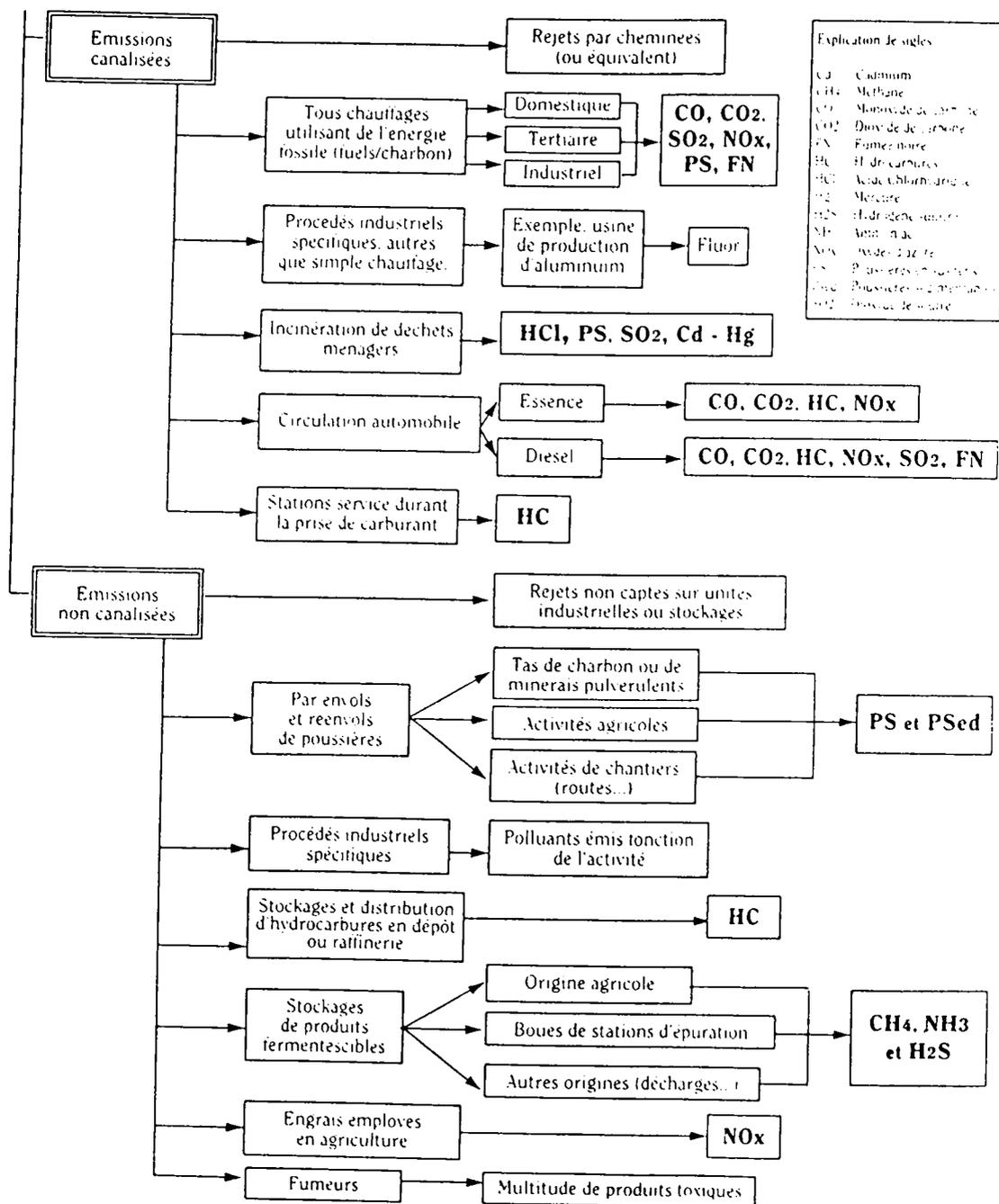


Figure 8 : Les sources de pollution atmosphérique directe.

La figure 9 représente les sources de pollution indirecte ou secondaire où les émissions sont dues aux réactions atmosphériques complexes telles que les réactions physico-chimiques et photochimiques.

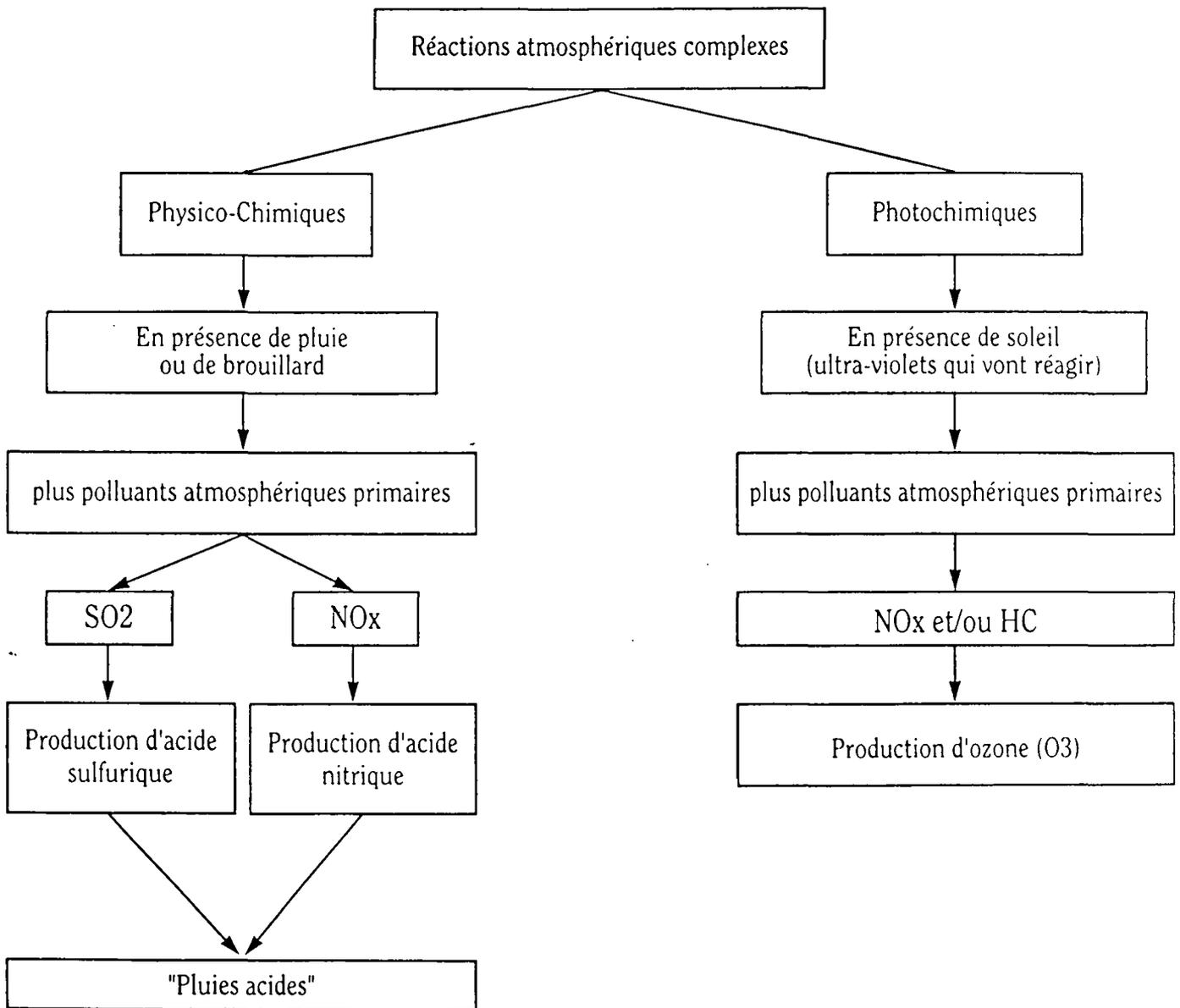


Figure 9 : Les sources de pollution atmosphérique indirecte issues de réactions atmosphériques complexes

Le tableau II indique les résultats de l'inventaire détaillé des émissions de COV en France, pour l'année 1985 (21).

EMISSIONS DE COV (en tonnes)			
ACTIVITES	Impliquant des solvants	N'impliquant pas de solvants	Total
<i>Combustions</i>			
Production d'électricité		6	
Combustions industrielles		9 400	
Chauffage urbain		980	
Chauffage domestique		40 600	
TOTAL		50 980	50 980
<i>Procédés Industriels</i>			
Raffinage du pétrole, stockages et transferts de produits pétroliers		65 710	
Cokeries minières		1 050	
Sidérurgie		5 990	
Fonderie de fonte		3 490	
Chimie de base et chimie fine	73 600	6 500	
Parachimie	25 900		
Régénération des solvants	2 800		
Dégraissage des métaux	46 500		
Utilisation C.F.C. (mousse, cryogénie)		48 000	
Application de la peinture	232 500		
Imprimerie	23 200		
Utilisation des colles et adhésifs	14 300		
Façonnage du caoutchouc	24 100		
Industrie textile	4 500		
Extraction huiles	3 000		
Production boissons alcoolisées		17 650	
Production de pain		18 800	
Elimination des déchets		1 070	
Nettoyage à sec	13 600		
TOTAL	464 000	165 510	632 150
<i>Activités domestiques</i>			
Application de la peinture	33 000		
Utilisation produits d'entretien	29 300		
Parfums et cosmétiques	32 000		
Lecture journaux et magazines	2 600		
Utilisation C.F.C. (propulsion)		32 000	
Tabac		10	
TOTAL	96 900	32 010	128 910
<i>Agriculture</i>			
Feux ouverts (écobuage)		1 100	
Utilisation de produits phytosanitaires	15 300		
Tracteurs et autres engins		23 000	
TOTAL	15 300	24 100	32 400
<i>Transports</i>			
Traffic véhicules particuliers (essence)		446 650	
Traffic véhicules utilitaires (essence)		138 340	
Traffic véhicules particuliers (diesel)		10 040	
Traffic véhicules utilitaires (diesel)		93 780	
Traffic deux-roues		151 150	
Remplissage réservoirs automobiles		33 750	
Evaporation de l'essence		139 170	
Navigation intérieure		1 930	
Transport aérien		5 820	
Transport ferroviaire		4 640	
TOTAL		1 025 270	1 025 270
<i>Nature</i>			
Forêts		982 000	
Feux de forêts		16 100	
TOTAL		998 100	998 100
TOTAL GENERAL	576 200	2 298 610	2 874 910

Tableau II : Inventaire des émissions de COV en France en 1985.

3.3.1. Emissions d'origine anthropique

Chaque année en France, les activités humaines sont à l'origine du rejet de près de 2.10^{+6} de tonnes de COV. La contribution de ces émissions anthropiques aux émissions totales de COV en France, ainsi que les principaux secteurs concernés sont résumés sur le tableau III.

Sources	Emissions de COV (tonnes)	Pourcentage
Sources anthropiques :	1 876 710	65
Transports	1 025 270	36
Solvants	576 200	20
Autres	275 240	9
Sources naturelles	999 100	35
Total	2 874 810	100

Tableau III : Emissions totales des COV en France en 1985.

3.3.2. Emissions d'origine industrielle

Dans ce paragraphe, nous décrivons les sources d'émissions des COV dans la région dunkerquoise. Les principaux émetteurs industriels de COV sont résumés dans le tableau IV.

Industries	Sources	Variabilité des émissions
Raffinerie de produits pétroliers Industries pétrochimiques	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de rejets par les unités (distillation, reformage, craquage...) : les trop pleins, montés en pression sont évacués et brûlés à la torchère (combustion théoriquement complète - taux d'imbrûlés ?). - Emissions fugitives : joints qui lâchent, vannes, pompes, soupapes, compresseurs...). - Bassins de décantation des eaux chargées en hydrocarbures (eaux de process, de pluies, de déballastage) généralement à l'air libre avant épuration. - Bacs de stockage et transfert de produits pétroliers et autres produits finis. - Postes de chargement (roulier, chemin de fer...). 	<p>émissions accidentelles plus fréquentes l'été (température).</p> <p>essentiellement diffuses.</p> <p>en général : l'été, il y a plus de phase gazeuses dues à la température donc des pertes plus importantes.</p>
Dépôts d'hydrocarbures	<ul style="list-style-type: none"> - Bacs de stockage : les pertes par évaporation seraient faibles depuis qu'on les a équipés de toits ou d'écrans flottants (joints en bon état), elles sont surtout dues au mouillage des parois des bacs lors des mouvements de produits, lors des opérations de vidange ou de remplissage. - Postes de chargement routier : évaporation lors du remplissage des camions; mélange air - super (adhérence du liquide aux parois, environ 30 l/camion de 35m³) part dans l'atmosphère. 	<p>effets climatiques</p> <p>fonction des besoins qui sont saisonniers : l'été, on sert plus de super => d'avantage d'émissions l'hiver, on sert plus de fioul - gazole => moins de déperdition</p> <p>ouverture de stations : semaine entre 5h et 20h samedi entre 5h et 10h</p>
Diverses	<ul style="list-style-type: none"> - Huileries, extraction d'huile par solvants (hexane). - Installations d'application et de séchage des peintures, laques et vernis : ces produits engendrent des émissions de solvants à différents points de la ligne. Epuration des rejets : rendements de captation > à 95 %. Les solvants captés sont envoyés dans un incinérateur (760°C) et détruits à 98 % : rendement global = 92 à 93 % - Usines d'incinération d'ordures ménagères - Cimenterie, métallurgie, sidérurgie Par toutes leurs installations de combustion ou fours alimentés en fuel, charbon ou coke : taux d'hydrocarbures imbrûlés ? 	<p>fonction de la variabilité et surtout de la nature des déchets qui dépendent de la période de l'année :</p> <ul style="list-style-type: none"> - été : fermentescibles, hiver cendres - vacances : plus d'emballages plastiques - mois de mai à octobre : beaucoup de tonnage <p>continues et essentiellement canalisées (cheminées)</p> <p>aciérie spécialisée dans l'affinage de métaux de récupération : rejets d'hydrocarbures supplémentaires (corps gras, plastiques)</p>

Tableau IV : Principales industries émettrices de COV à Dunkerque.

Les rejets industriels de composés organiques volatils sont estimés globalement au niveau régional à 49 100 tonnes/an, soit 34,5 % des émissions des diverses sources (enquête CITEPA 1990). Le tableau V donne l'estimation des émissions des COV par arrondissement dans le Nord Pas-de-Calais (CITEPA 1990) où la part des émissions de la région dunkerquoise est de 9,89 % par rapport aux émissions régionales.

	Industrie Electricité	Résidentiel tertiaire	Transport	TOTAL
<u>NORD</u>	34 350	1 950	42 400	87 700
Avesnes	11 400	1 050	4 150	16 600
Cambrai	1 250	700	2 950	4 900
Douai	5 200	1 050	4 250	10 500
Dunkerque	5 100	1 650	6 550	13 300
Lille	8 600	5 000	18 550	32 150
Valenciennes	2 800	1 500	5 950	10 250
<u>PAS-DE-CALAIS</u>	14 750	6 200	25 750	46 700
Arras	3 450	1 300	6 300	11 050
Béthune	3 050	1 200	4 700	8 950
Boulogne	1 800	700	3 000	5 500
Calais	650	500	2 050	3 200
Lens	4 550	1 450	5 150	11 150
Montreuil	400	400	1 500	2 300
Saint-Omer	850	650	3 050	4 550

Tableau V : Estimation des COV par arrondissement dans le Nord-Pas-de Calais en 1990 en tonnes / an.

Les données concernant les sources de pollution directe canalisée sont extraites des rapports DRIRE des années 1991, 1992, 1993 (annexe II). Seuls les composés organiques volatils (COV) issus des sources non canalisées apparaissent sur les états comme résultant de calculs. Ces derniers nous ont permis de résumer les rejets en tonnes / an pour les composés organiques volatils d'origine industrielle dunkerquoise de l'année 1991 à 1993 dans le tableau VI.

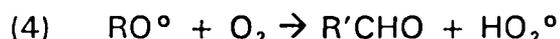
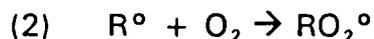
Année	1991	1992	1993
Rejets des COV	518	745	1173

Tableau VI : Rejets atmosphériques estimés des composés organiques volatils de l'industrie dunkerquoise de 1991 à 1993 en tonnes / an.

3.4. Réactions d'oxydation

La contribution des COV à la formation des photooxydants dépend de la vitesse avec laquelle ils réagissent dans l'atmosphère et de la nature des

produits formés. Le maillon décisif de la réactivité de chaque COV est leur attaque par le radical HO°, donnant ainsi suite aux réactions 2, 3 et 4.



Le radical RO° formé réagit alors avec l'oxygène moléculaire, ce qui conduit à la formation d'un aldéhyde de formule chimique R'CHO considéré comme un oxydant photochimique de la troposphère et d'un radical hydroxyle HO₂°.

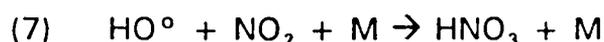
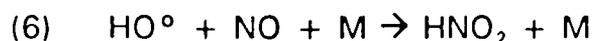
Le radical HO₂° oxyde à son tour NO₂ selon la réaction 5 :



Le radical HO° est régénéré, ce qui permet à la chaîne de réactions précédentes de se produire plusieurs fois.

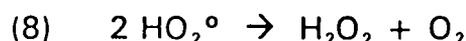
En revanche, la chaîne se termine si les espèces radicalaires HO° et HO₂° réagissent pour former des composés relativement stables.

* Le radical HO° peut réagir avec les oxydes d'azote NO et NO₂ pour former respectivement l'acide nitreux HNO₂ et l'acide nitrique HNO₃ qui sont à l'origine du problème des pluies acides, réactions 6 et 7 :

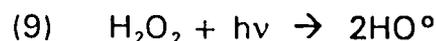


Rappelons que M est une molécule quelconque de l'atmosphère.

* Le radical HO₂ peut former du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, qui est un composé relativement stable, par recombinaison moléculaire selon la réaction 8 :



Le peroxyde d'hydrogène peut par photolyse, devenir une source supplémentaire de radicaux HO° suivant la réaction 9 :



Cependant, cette réaction est de faible incidence, étant donné que la photolyse se produit assez loin du domaine de l'ultra-violet, pour des longueurs d'onde inférieures à 360 nm.

L'influence des COV sur la formation et l'équilibre de la concentration en ozone peut être résumée à l'aide des figures 1 et 2.

3.5. Réactivités

Les espèces organiques présentes dans la troposphère ne participent pas de manière égale aux réactions photochimiques. La réactivité d'un COV définit son importance dans la formation des polluants secondaires tels que l'ozone et le PAN. La définition de la réactivité d'un COV et les différentes techniques de détermination de celle-ci ont été l'objet de nombreux débats scientifiques.

La réactivité a été définie, dans les premières études, comme étant la vitesse à laquelle un composé organique réagit avec le radical HO°. DARNALL (22) a ainsi proposé une échelle basée sur la réactivité relative de chaque COV au méthane, celle-ci est représentée par le tableau VII. Cette échelle montre que les hydrocarbures les plus réactifs sont les oléfines, ainsi que les aromatiques ; cependant on peut relever le cas du benzène qui reste peu réactif.

CARTER (23) a effectué une approche alternative, en définissant la réactivité d'un COV en termes d'effets incrémentés, dus à l'addition, dans une chambre de simulation, de petites quantités du composé à un mélange d'air contenant quatre autres COV et des oxydes d'azote. Les expériences effectuées par CARTER et ATKINSON ont montré principalement l'importance de la réactivité du toluène sur la formation de l'ozone, comparé aux autres composés non-aromatiques étudiés.

HOUGH (24) a étudié la contribution de chaque famille de COV à la formation de l'ozone pour la ville de Londres, à partir d'un modèle mathématique (modèle AERE), et ceci pour différentes heures de la journée. Dans ce cas, la réactivité d'un COV revient à déterminer le nombre de molécules d'ozone formées pour chaque molécule de composé initialement présente dans l'atmosphère. Les résultats montrent clairement que les COV aromatiques peuvent être considérés comme une source majoritaire vis-à-vis de la formation de l'ozone, de même que les alcènes dans une moindre mesure. Notons aussi que l'éthylène est responsable de plus de 10 % de l'ozone formé, à 18 heures dans le panache étudié. D'après ces mêmes résultats, le méthane, CH₄ et le monoxyde de carbone, CO, ont contribué à eux deux, à plus de 25 % de l'ozone qui s'est formé à 18 heures. Ce phénomène est important à signaler, puisque les deux composés initiaux cités précédemment sont souvent considérés comme peu réactifs vis-à-vis de la formation des photo-oxydants.

COV	Réactivité relative au méthane
méthane	1
monoxyde de carbone	18
acétylène	23
éthane	33
benzène	180
propane	270
n-butane	375
isopentane	420
méthyléthylcétone	440
2-méthylpentane	670
toluène	750
n-propylbenzène	770
isopropylbenzène	770
éthylène	790
n-hexane	790
3-méthylpentane	900
éthylbenzène	1000
p-xylène	1530
p-éthyltoluène	1625
o-éthyltoluène	1710
o-xylène	1750
méthylisobutylcétone	1920
m-éthyltoluène	2420
m-xylène	2920
1,2,3-triméthylbenzène	3100
propène	3150
1,2,4-triméthylbenzène	4170
1,3,5-triméthylbenzène	6190
cis-2-butène	6730
alpha-pinène	8750
1,3-butadiène	9670
d-limonène	18800

Tableau VII : Réactivité de différents composés basés sur la réaction avec le radical HO° (22).

En 1991, DERWENT et JENKIN (25) ont défini, pour la première fois, un indice qui peut être formulé pour chaque COV et dont l'objectif est de traduire son potentiel de formation de l'ozone par unité de masse émise. Ils ont estimé les indices de plusieurs COV, en omettant volontairement, lors des calculs effectués à l'aide d'un modèle mathématique, la contribution des émissions du COV à étudier parmi un mélange de 69 composés organiques présents initialement dans l'atmosphère. Les composés présentant un indice élevé

correspondent aux alcènes légers et aux aromatiques tels que les xylènes et les triméthylbenzènes. Les plus forts potentiels (supérieurs à 100) correspondent à certains alcènes relativement légers et notamment à des COV aromatiques, tels que les xylènes et les triméthylbenzènes.

Les différentes études que nous venons de citer ont permis de démontrer l'importance de la contribution des COV de type oléfinique et aromatique pour la formation de l'ozone troposphérique.

Des recherches ont été effectuées dans ce domaine par notre équipe pour tenter de cerner la réactivité des différentes familles de COV par simulation numérique(5, 26, 27, 36). Les résultats obtenus, représentés sur la figure 10 ont permis de mettre en évidence, de façon, générale, que les espèces les plus réactives vis-à-vis de la formation de l'ozone sont celles appartenant à la famille des xylènes, du formaldéhyde et des oléfines.

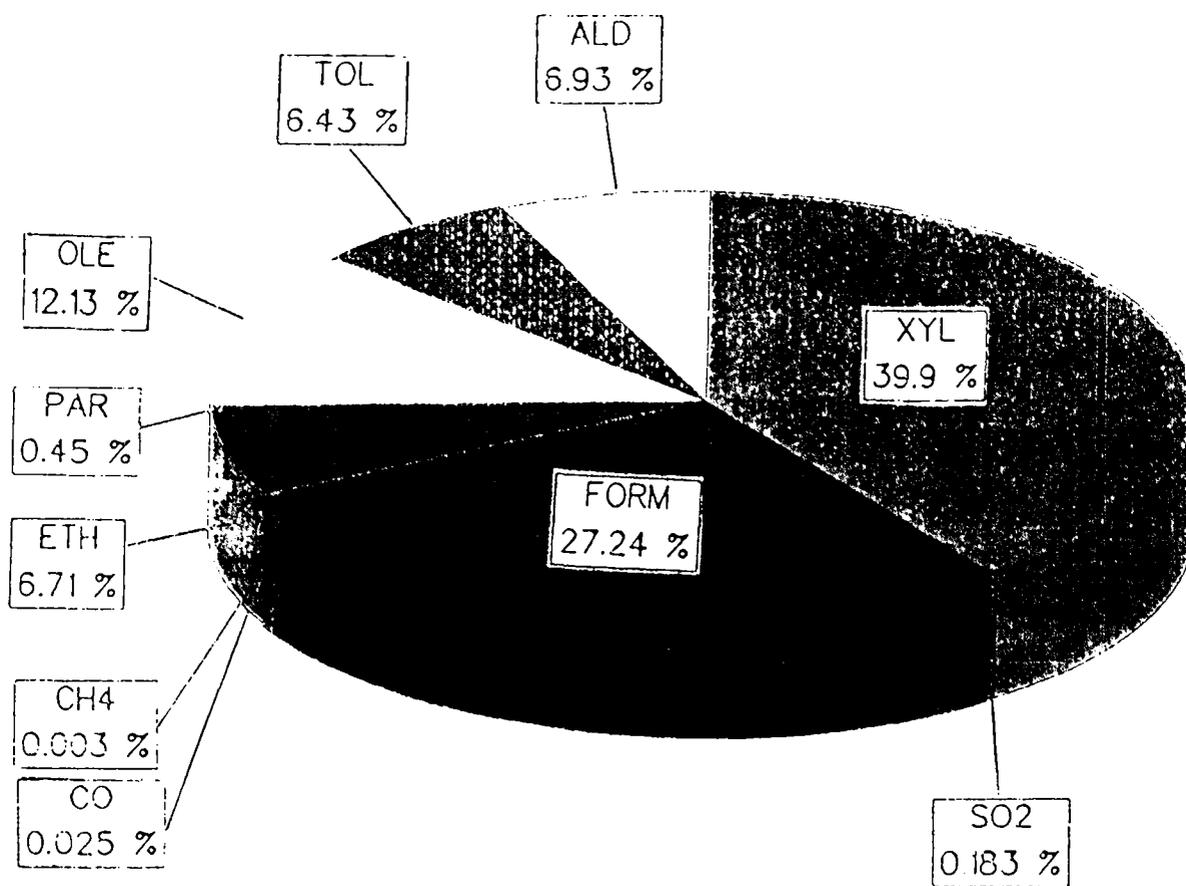


Figure 10 : Représentation de la responsabilité des diverses familles structurales d'hydrocarbures sur la formation de l'ozone (5).

*PAR : Paraffines ; OLE : Oléfines ; ETH : Famille de l'éthylène ;
 FORM : Formaldéhyde et carbonyles ; ALD2 : Acétaldéhyde et dicarbonyles ;
 TOL : Famille de Toluène et XYL : Famille des Xylènes*

3.6. Programme de réduction

La réduction des rejets d'hydrocarbures est, selon un rapport (7) établie par le Ministère français de l'Environnement, l'une des premières priorités du gouvernement dans la lutte contre la pollution photooxydante. Par la convention de Genève signée le 18 novembre 1991, la France s'est engagée à réduire 30 % des émissions en COV avant l'an 2000. L'arrêté du 1^{er} mars 1993 dit " intégré " concerne toutes les installations classées soumises à autorisation.

Dans le cadre de plusieurs programmes de lutte contre la pollution (Déclaration de SOFIA, fin 1988) (28), la France s'est engagée à réduire les COV issus surtout des transports et des industries. Dans l'avenir, il s'agira de la réduction sélective des rejets des COV issus des transports et des industries.

3.6.1. Réduction des COV issus des transports

Le secteur automobile est responsable de 55 % des émissions des COV d'origine anthropique. A partir du 31 décembre 1992, les voitures neuves sont obligatoirement pourvues d'un pot catalytique selon la directive de juillet 1989. L'efficacité du fonctionnement du pot catalytique passe impérativement par l'utilisation d'essence sans plomb.

Depuis 1989, le plomb tétraéthyle est substitué par des composés oxygénés (29), alcools et éthers qui ont des indices d'octanes particulièrement élevés supérieurs à 100.

D'autres mesures destinées à réduire les COV d'origine automobile tiennent compte des pertes par évaporation (30) et impliquent l'utilisation d'une cartouche de charbon actif reliée à tous les événements de vapeurs d'hydrocarbures existant à bord du véhicule. Le taux d'hydrocarbures à l'émission serait donc proche de zéro. Le développement de la voiture électrique lancé au début de 1990 semble la solution la plus satisfaisante pour parvenir à des réductions importantes.

3.6.2. Réduction des COV issus des industries

L'Union européenne travaille à un projet de directive « solvants » qui portera sur la classification des produits. Les industriels devront remettre sur pied un plan de traitement de solvants dans leur établissement et utiliser les meilleures technologies de destruction ou séparation.

Les peintures et vernis constituent une source importante de COV. En février 1986, une convention a été signée entre le gouvernement français et les fabricants de peinture afin de réduire la teneur en solvants présents dans la peinture. Dans l'industrie automobile, les solvants émis par véhicule de tourisme

peint, ont baissé de 25 % en 1987 suite à la circulaire du 11 juin de la même année.

L'imprimerie rejette chaque année 28000 tonnes de solvant dans l'atmosphère. Actuellement, des épurateurs thermiques fonctionnent à des températures élevées (de 750 à 830 °C) pour détruire et incinérer les solvants.

Une réduction des émissions globales risque de se faire de façon aveugle si nous nous limitons aux règlements imposés par la taxe parafiscale des COV. Il serait beaucoup plus judicieux de procéder à une réduction sélective de certains composés organiques, par exemple, le xylène (5).

4. Quantification des émissions industrielles

Dans la littérature, les mesures spécifiques des COV d'origine industrielle sont très rares. Des inventaires d'émissions ou des bilans estimatifs de COV totaux sont plus courants et moins significatifs. Aujourd'hui il ne s'agit plus d'accepter des données aussi incomplètes, sur le plan qualitatif et quantitatif. Les raisons de la quantification des espèces organiques seront exposées plus loin. En effet, les encouragements de la littérature sont très nombreux à ce sujet et recommandent les deux points suivants :

- la caractérisation et la quantification des sources fixes et mobiles
- la modélisation chimique et dynamique à micro et macroéchelle.

De même sur le plan international, les travaux effectués sur les mesures spécifiques des COV ne sont pas courants. Dans ce qui suit nous ferons le point sur ce sujet. Enfin, les démarches de quantification des émissions industrielles seront abordées et détaillées.

4.1. Encouragements de la littérature

Dans la lutte contre la pollution, il est nécessaire de connaître les valeurs des émissions ainsi que les concentrations existant dans l'atmosphère. Les mesures quantitatives des émissions polluantes dans la troposphère (à ne pas confondre avec les estimations au moyen des formules standards adoptées) reçoivent un soutien sûr et certain au niveau européen et mondial, et un appui de la communauté scientifique dont les recommandations sont évoquées ci-dessous.

4.1.1. Caractérisation et quantification des sources

Concernant les émissions des sources stationnaires (et additionnellement mobiles), les autorités nationales et internationales

recommandent la quantification des émissions à travers des citations nombreuses dont les plus significatives sont évoquées ci-dessous.

1. Dans le rapport CORINAIR CEC janvier 1992 (31), on lit :

« Only when no other relevant information about emissions into the atmosphere from a process is available, Default Emission factors (DEF) can be used. DEF are assumed to offer a possible image of emissions, not the reality, and must be used very carefully. Experts in charge of inventorying are invited to strongly encourage any initiative trending to develop the knowledge of the emissions ».

2. Dans la lettre des Programmes Interdisciplinaires de Recherche Environnement du CNRS 1992 (32), on lit :

« Il est recommandé de prendre en compte les grandes sources industrielles mais de ne pas exclure a priori les fours et le chauffage domestique. Il est clair, puisque ces mesures doivent être utiles à la modélisation, qu'elles doivent être exprimées sur une base horaire massique incluant les flux d'émissions ... Concernant les sources urbaines mobiles leur importance requiert des mesures en condition réelle, statistiquement significatives et sur base horaire ».

3. Le papier de Loibl, Orthofer et Wiwarter, Disaggregated emission inventory for anthropogenic NMVOC, Atmos. Envir., 27A, 16, 2575, 2599, 1993 (33) déclare :

« Emissions inventories are a major input air pollution transformation and dispersion models, which allow the assessment of the risks for potential receptors. With present knowledge, a detailed quantification of all different NMVOC species emissions is not appropriate. It should be noted however that available data are fairly sparse and sometimes inconsistent. Insufficient knowledge of emission generated activities often remains hidden and may cause significant errors. Therefore no uncertainty estimates for the chemical composition of emissions can be given currently »

4. Le rapport de l'Office of Air Quality Planning and Standards de l'US EPA Report 454/R -92-026, 1992 (34) déclare :

« Emissions estimates of precursor pollutants must be provided for each individual cell of a grid system within the modeling domain instead of at a county or regional level ; emissions must be specified as hourly rather than annual or daily rates ; total reactive VOC and NO_x emissions must be disaggregated into several classes of VOC and NO and NO₂ respectively ; spatially and temporally resolved emissions of CO must also be required ; if the model provides for vertical resolution of pollutants, stack and exhaust gas parameters must be provided for each large point source ».

5. Le rapport « Ozone in the United Kingdom 1993 » (35), Air Quality Division, Department of the Environment, déclare :

« The development of refined inventories based upon better emissions data together with improved spatial disaggregation of sources strengths (emissions and speciation) and trends estimates to beyond the turn of the century. Revised emissions factors for losses of VOC from industrial and solvent-use sectors, extended speciation of VOC. Quantification of the... ».

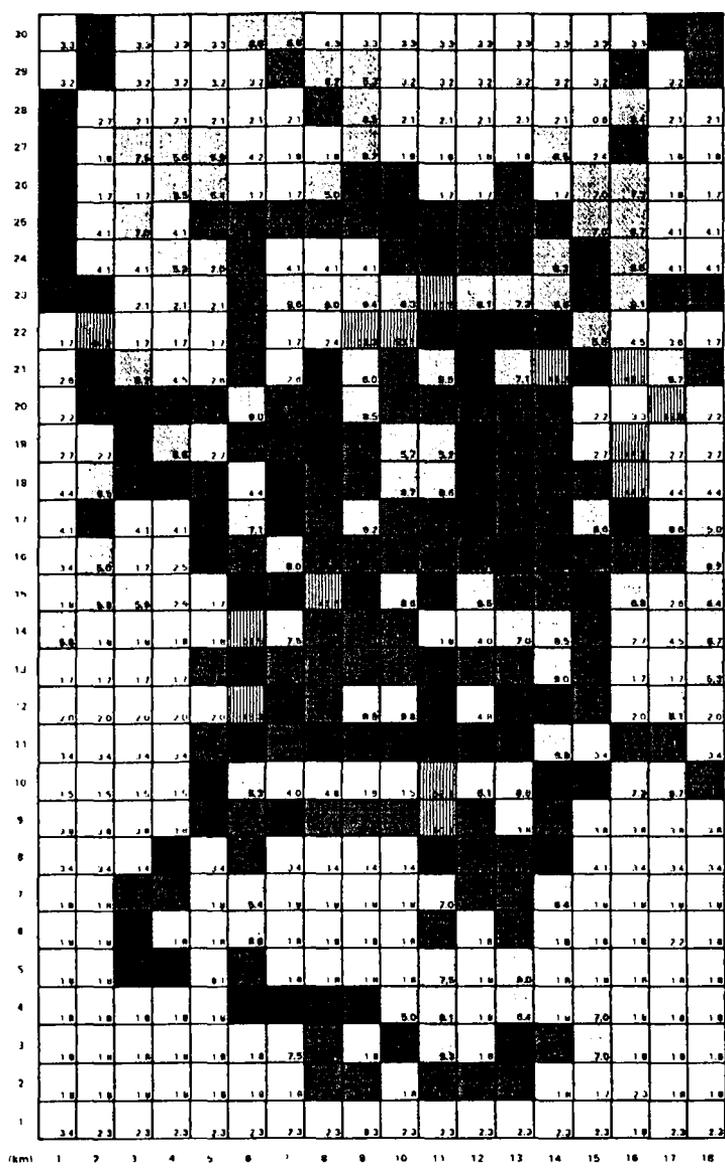
Toutes ces recommandations et ces articles montrent qu'un consensus européen et mondial existe concernant l'intérêt de quantification des émissions. Il ne s'agit pas là de donner des inventaires mais des quantifications des émissions, car pour un chimiste la quantification n'est rien d'autre que la mesure des réactifs unitaires injectés dans le réacteur troposphérique et ceci à une échelle spatiale et temporelle permettant l'application régionale et interrégionale de la modélisation troposphérique.

Les deux raisons essentielles pour lesquelles la quantification des émissions reçoit un tel soutien sont :

- la modélisation exige des données d'émissions de haut niveau de résolution spatio-temporelle

- la réduction des émissions exige que l'on sache ce que les uns et les autres émettent exactement. Nous voulons dire par là que la qualité des données d'entrée décide de la qualité des données de sortie. Il apparaît donc tout à fait contre-indiqué de vouloir se limiter aux émissions de sources fixes et négliger celles d'origine mobile et anthropogénique ou vice-versa. Dans ce cas il manquerait 50 % du travail et on ne pourrait accorder aucune confiance aux soi-disant stratégies de contrôle qu'on voudrait bâtir sur un travail aussi incomplet.

Par ailleurs, les émissions automobiles dans la ville de Mexico ont été traitées dans la thèse de Christine Bugajni (6). Elle a dressé des grilles d'émissions véhiculaires concernant les NO_x, les COV et l'oxyde de Carbone CO en Kg/Km²/h à toute heure du jour et de la nuit. La figure 11 représente une grille des émissions automobiles des COV à Mexico sur une surface de 540 Km², variant de 1,8 à 98,7 kg/km²/h. Un travail similaire est en cours de réalisation pour la ville de Dunkerque.



Légende des cartes :

de 0 à 5 kg.km-2.h-1

de 5 à 10 kg.km-2.h-1

de 10 à 20 kg.km-2.h-1

de 20 à 40 kg.km-2.h-1

de 40 à 60 kg.km-2.h-1

> 60 kg.km-2.h-1

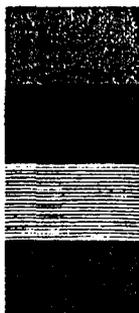


Figure 11 : Carte représentant les densités d'émissions de COV dans chaque km² de la région de Mexico à 13 heures

4.1.2. Modélisation chimique et dynamique

Grâce à la modélisation qui est une méthodologie mondialement approuvée nous pouvons répondre à une question aussi complexe que celle qui est actuellement posée : quelle est la meilleure stratégie de contrôle pour maîtriser la pollution photo-oxydante ?

Les meilleurs mécanismes chimiques utilisés actuellement nécessitent une analyse espèce par espèce des hydrocarbures. Du fait des différentes réactivités de chacune des molécules de COV sur la formation de l'ozone, il semble plus judicieux d'identifier et de quantifier chaque espèce en particulier pour l'application ensuite aux modèles physico-chimiques. La prise en compte de 33 espèces présentées dans un modèle lagrangien donne une différence de concentration d'ozone en fonction du temps par rapport à la même simulation comportant toutes les espèces hydrocarbonées (36). Nous remarquons (figure 12) que les concentrations d'ozone diminuent si nous ne considérons que 33 espèces chimiques sur l'ensemble des COV et il est donc préférable de doser l'ensemble des espèces hydrocarbonées présentes dans l'atmosphère (une diminution de 40 % des concentrations des COV non méthaniques totaux est obtenue en moyenne par rapport à la concentration mesurée sur le terrain).

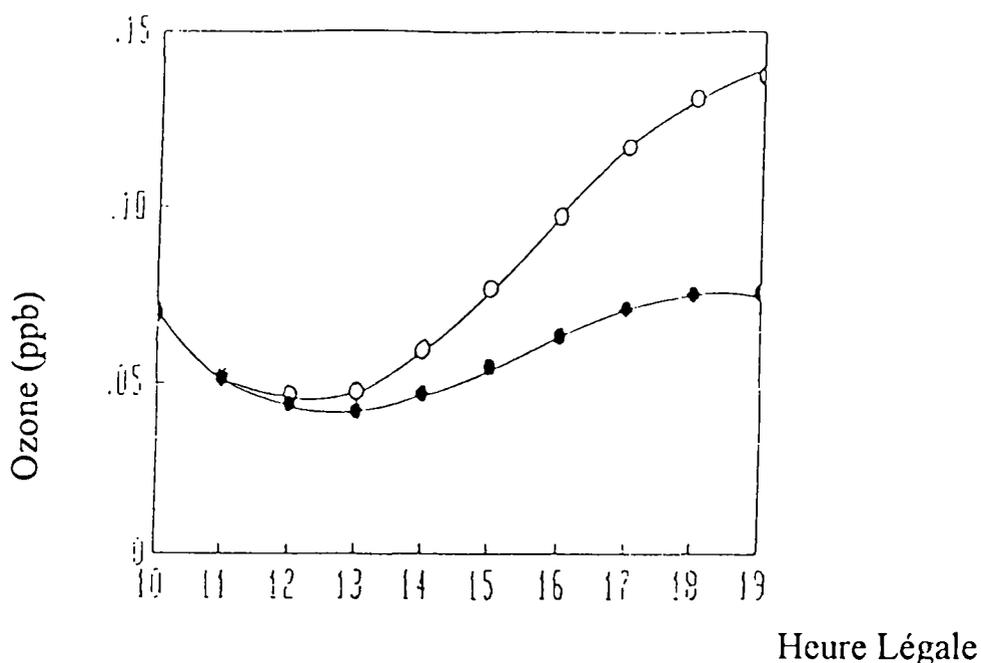


Figure 12 : Variation de la concentration calculée d'ozone en considérant 33 espèces chimiques sur l'ensemble des espèces mesurées.

L'absence de linéarité entre cause et effet constitue un fait très important. La réduction de 50 % des émissions des précurseurs des composés organiques volatils et des oxydes d'azote n'entraîne pas la réduction de 50 % de l'ozone troposphérique. Cette non proportionnalité et de plus l'existence de contre-effets a été révélée dans des publications de dix sept groupes différents entre 1980 et 1994.

On peut ajouter que, même s'il y a des contre-effets, c'est-à-dire qu'une diminution des émissions d'oxydes d'azote peut entraîner une augmentation de l'ozone, il y a des réponses conflictuelles entre les stratégies à adopter pour les divers polluants photochimiques, c'est à dire qu'une amélioration de l'ozone peut entraîner une aggravation de H₂O₂ ou de HNO₃ qui l'accompagnent. Il est donc clair qu'il faut, dans le but stratégique ultime de maîtrise de la pollution photochimique :

1. utiliser l'outil de modélisation/simulation numérique qui doit être une bonne représentation météorologique, physique et chimique de la réalité du terrain, ce que l'étape de validation permettra de savoir;

2. Fournir au modèle des données d'entrée expérimentales de très bonne qualité, qui ne sont rien d'autres que les réactifs initiaux et bien sûr les concentrations environnementales des espèces primaires et secondaires. C'est bien là une tâche ardue pour la chimie analytique étant donné le nombre énorme de molécules simultanément présentes dans l'atmosphère.

4.2. Travaux déjà effectués

Malgré l'importance croissante accordée aux émissions, la littérature n'est pas encore très riche à ce sujet. En 1981, SEMB et AMBLE (37) ont tenté de faire le point sur l'état des travaux et ont cité comme références les plus anciennes les travaux de l'U S E P A (38) et de DERWENT et STEWART (39) publiés en 1973. Respectivement en 1978 et 1976 ont eu lieu le travail de LEVANDER (40) et un travail d'origine allemande (41).

Suivis par des compilations d'organismes internationaux (42-45), ces mises au point permirent à SEMB et AMBLE de réaliser une grille annuelle des émissions de NO_x sur l'Europe de l'Ouest incluant une émission française d'environ 1700000 tonnes (sources fixes et mobiles), résultats accompagnés de commentaires sur la nécessité d'améliorer fortement la précision de ces données.

A dater de 1976, plusieurs travaux ont mis en évidence le potentiel de formation de l'ozone sous le vent de complexes pétrochimiques mais, ceci ne s'accompagnant alors que de mesures au niveau du sol, dans un panache lui-même à distance, selon DECKER et al (48), WOLFF et al (46) puis SEXTON et WESTBERG (47).

Une première mesure des émissions des COV a été effectuée en 1985 par FOSTER, LAFFOND et LAHLOU (48), dosant à la fois la concentration des hydrocarbures totaux imbrûlés et les diverses molécules présentes par un couplage CPG/MS (chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse), concentration totale atteignant 200 ppm.

Un peu plus récemment, dans le cadre d'un travail coopératif de la Commission des Communautés Européennes(49) ,VELDT (50) a réalisé un travail d'inventaire d'émission dans trois régions urbo/industrielles d'Europe : région de MADRID, ATHENES et zone pétrochimique de SYRACUSE en SICILE ; et ceci en raison de l'utilisation nécessaire des résultats dans un travail de modélisation/simulation numérique. C'est sur une base horaire et selon une répartition dans les familles de réactivité structurale des réactions chimiques dits de carbon-bond que ce travail fut réalisé et constituera ainsi un progrès sensible, néanmoins toujours effectué à partir de données de la littérature et non pas de mesures effectives.

On peut citer les travaux estimatifs de SAWADA et TOTSUKA sur les émissions d'éthylène (51) sur base annuelle, et surtout un travail plus récent de MIDDLETON (52) voulant produire un inventaire sur grille de 80 km sur 80 km dans une très vaste zone de l'Amérique du Nord d'environ 800 000 km². Dans ce dernier cas, c'est une base diurne qui a été choisie, en vue de servir de donnée d'entrée au modèle eulérien 3D RADM du NCAR ; des bases horaires sont parfois nécessaires et incluent les oxydes de soufre et d'azote ainsi que divers COV, soit 15 espèces chimiques au total. C'est toujours en faisant appel aux diverses données de la littérature que ce travail d'ampleur spatiale considérable a été réalisé.

A titre indicatif on peut citer le travail de KABVANAUGH ayant une ambition d'échelle spatiale mondiale et d'allure prédictive, et basé uniquement sur des facteurs démographiques, économiques et énergétiques (53). C'est également à l'échelle de la planète que HAMEED et DIGNON ont produit des grilles d'émissions annuelles de NOx et SOx (54).

Voulant effectuer un travail expérimental de terrain, LERQUIER et LANDRAULT (55) ont publié des résultats provenant de mesures en continu à la centrale électrique du Havre concluant à la fiabilité des mesures moyennant une représentativité du point de mesures et des chaînes d'analyse à surveiller avec soin, discussion reprise dans un autre article (56).

Un nouvel article de MIDDLETON, STOCKWELL et CARTER (57) a repris et amplifié un examen rationnel général de la ligne directrice à suivre lors des inventaires d'émissions, insistant sur l'application à la modélisation en ce qui concerne les COV. Ceci nécessiterait un travail en deux temps lié à l'acceptation de 32 catégories de COV inclus dans le modèle envisagé. Il s'agit toujours là d'un travail de grande envergure spatiale, mais les auteurs déclarent eux-mêmes que la plus grande incertitude, autre que la stratégie conceptuelle, tient en la nécessité de bénéficier des informations nécessaires concernant les sources elles-mêmes et la nature chimique des substances émises. Ils ont à cette date choisi la classification suivante : 41 types de sources ponctuelles incluant combustion, process de fabrication, déchets et 27 types de sources étendues incluant utilisation des fuels, incinération, sources véhiculaires, traitement des déchets, ce qui conduit à 555 espèces différentes.

C'est donc bien pour les COV que le travail devrait conduire à la plus grande complexité. C'est toujours en argumentant à grande échelle concernant les émissions de NOx que AMANN (58) a posé des conclusions vis-à-vis de la modification des émissions d'ici l'an 2000.

Un travail basé sur des mesures dans l'environnement et non pas directement à l'émission a été ensuite publié par COHEN et al (59), temps pendant lequel l'OCDE continue à examiner état actuel et tendance pour divers pays du monde (60).

Ce sont encore des inventaires d'émissions à l'échelle de l'année calendaire et de l'unité territoriale que la CCE a confié au CITEPA dirigeant le projet CORINAIR dont un des buts est d'harmoniser la réalisation des inventaires au niveau européen (61).

Un travail d'esprit analogue est en cours aux Pays Bas (62) ainsi qu'un autre, spécifique des NOx en Allemagne (63). C'est sans doute la complexité de la tâche qui a suggéré récemment à HOWARD, LAMB, BAMESBERGER et ZIMMERMAN (64) de comparer des émissions expérimentales à des émissions calculées par modèle et c'est certainement une tendance qui se développera si les travaux expérimentaux sont faits.

Il nous est donc apparu clairement qu'il y a beaucoup de demandes et relativement peu de résultats effectifs dans le domaine qui nous intéresse et il nous a semblé que la science expérimentale doit parler. Ce qui n'empêchera sans doute pas l'envie de modélisation des émissions de vouloir s'exprimer ensuite, même si au niveau français nous n'avons qu'un nombre de sources fixes peut être 5 fois plus faible qu'aux USA. Nous n'avons pas cherché à réaliser des inventaires d'émissions qui sont encore malheureusement estimatifs, mais nous voulons procéder à une quantification réelle des espèces organiques.

4.3. Les démarches de quantification

Pour connaître les quantités de polluants émises par les installations industrielles, trois démarches sont le plus souvent utilisées :

1 - La recherche des données dans la littérature internationale par :

- les facteurs d'émissions connaissant la quantité d'énergie entrante dans l'installation et la nature du combustible.
- les émissions dues aux stockages d'hydrocarbures calculées à partir de l'arrêté de 4 septembre 1986.

2 - L'obtention de données auprès des responsables des installations industrielles.

Cette approche est la moins contraignante mais se heurte soit à l'absence de certaines valeurs soit à des problèmes de confidentialité. Dans le cas d'inaccessibilité à certains endroits de prélèvements nous avons alors recours à cette démarche.

3 - La mesure des émissions directement aux sources.

Pour cela des campagnes de mesures ont été organisées sur plusieurs sites industriels afin de s'approcher le plus possible de la réalité et ce, dans les limites de faisabilité. Ces campagnes feront partie du troisième chapitre où nous détaillerons les procédés industriels rencontrés et les mesures effectuées.

Les points 2 et 3 seront abordés lors de la description des campagnes de mesure. La quantification des émissions industrielles nécessite la connaissance :

- de l'industrie elle-même, de ses installations de combustion, de ses procédés de fabrication, du fonctionnement type, etc,
- de différents émetteurs en distinguant les émissions canalisées par les cheminées et les émissions diffuses telles que les réenvols par les stockages et les fuites,
- des procédés propres tels que les dispositifs épurateurs ou protecteurs,
- des originalités de sites telles que la hauteur et le regroupement des cheminées, la localisation des rejets, etc ...
- de la stratégie des points de mesure ainsi que leur représentativité, des conditions in situ, de l'expérience de l'industriel en la matière, etc.

4.3.1. Recherches des données dans la littérature

4.3.1.1. Facteurs d'émissions

Les mesures des émissions des COV d'origine fixe ou industrielle n'étaient pas obligatoires pour les industries, car jusqu'à fin 1995, ils ne payaient que des taxes parafiscales sur les émissions des oxydes d'azote et de soufre. Mais aujourd'hui les COV sont en évidence impliqués dans les problèmes de pollutions atmosphériques. Donc, leur mesure à l'émission est un besoin bien réel et des taxes parafiscales sont imposées sur les quantités rejetées.

Par définition, les facteurs d'émissions sont des estimations des quantités de polluants organiques et inorganiques rejetées dans l'atmosphère. Par exemple, pour estimer les rejets de SO₂ des industries se servent de bilans combustibles et de leur teneur différente en soufre. De même pour NO₂, ils se basent sur les facteurs d'émissions fixés à des taux connus pour les différents combustibles dans divers procédés de combustion (four de raffinage, centrales thermiques, hauts-fourneaux...)

Quant aux COV, très peu d'industries ont estimé leurs émissions. Dans les déclarations au titre de la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique nous relevons certains chiffres pour l'année 1990. Par exemple, BP France reconnaît manipuler des produits lourds et donc ne pas émettre. Cédol rejette 295 tonnes/an d'après le bilan hexane, Continental Can rejette 144 t/an, Copenor évalue à 50 t/an les rejets des COV à partir des mesures effectuées sur le volume d'air sortant des wagons citernes lors du remplissage et enfin Total reconnaît stocker 425 t/HC/an.

Dans l'annexe II, figure la déclaration au titre de la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique pour les années 1991-1995, dans laquelle nous trouvons les estimations des rejets de NO₂, SO₂ et COV.

4.3.1.2. Emissions par le stockage d'hydrocarbures

a) Arrêté relatif à la limitation des émissions

Le parc de stockage aérien des produits pétroliers s'élevait au 1er janvier 1985 à environ 50 Mm³ dont 14 pour la distribution et 36 pour le raffinage. Ces produits sont stockés dans des réservoirs qui ne peuvent empêcher totalement l'évaporation. Celle-ci dépend de la technologie des réservoirs et de la tension de vapeur des produits.

Les émissions totales dues aux activités de stockage sont estimées approximativement à 50000 t/an (5 % des rejets totaux d'hydrocarbures et de solvants hors transports et agriculture). Parmi elles, 60 % environ sont issues des raffineries.

A l'origine, les réservoirs étaient de type " toit fixe " qui engendrent des émissions très importantes par " respiration " (variation de Température) et " mouvement " (variation du niveau). Peu à peu ils ont été remplacés par des réservoirs à toit flottant ou équipés d'écrans flottants internes. Le texte vise le stockage des hydrocarbures les plus légers dans les réservoirs nouveaux ou modifiés de capacité au moins égale à 1500 m³ et dans les réservoirs existants de capacité au moins égale à 2 500 m³.

Un objectif de réduction globale des émissions établissement par établissement a été fixé en deux étapes (31/12/90 et 31/12/95). A cette dernière date, les réservoirs à simple toit fixe sont interdits.

L'ambition de cet arrêté est manifestement modeste et constitue la première étape du processus de renforcement de la réglementation relative aux émissions d'hydrocarbures et de solvants dans l'atmosphère (COV), compte tenu de l'objectif fixé de réduction de 30 % pour l'ensemble des sources (automobiles comprises) avant l'an 2000. Cet objectif a été retenu vu le rôle précurseur des HC dans la formation de la pollution oxydante qui semble jouer un rôle significatif dans le phénomène du dépérissement des forêts.

b) Installations classées

L'arrêté du 4 septembre 1986 a fixé les règles relatives à la réduction des émissions atmosphériques d'hydrocarbures qui proviennent des activités de stockage de ces produits. Il concerne le stockage des hydrocarbures les plus légers, répartis suivant leurs caractéristiques en quatre catégories dans les réservoirs nouveaux ou modifiés, de capacité au moins égale à 1500 m³, et dans les réservoirs existants de capacité au moins égale à 2500 m³. Pour les réservoirs existants, le texte prévoit un objectif de réduction globale des émissions, établissement par établissement en deux étapes fixées au 31/12/1990 et 31/12/1995.

c) Classement des hydrocarbures

Nous entendons par hydrocarbures : le pétrole brut, les produits liquides issus des opérations de raffinage du pétrole, et dont le point éclair est inférieur à 55° C et les produits qui sont composés à plus de 70 % en masse des produits ci-dessus.

Les hydrocarbures sont répartis dans quatre catégories :

- La catégorie " naphtas " comporte : le white spirit, le pétrole lampant, les hydrocarbures dont la pression de vapeur est comprise entre 3000 et 50000 Pascals.

- La catégorie " brute " comporte les pétroles bruts et résidus destinés à être de nouveau raffinés.

- La catégorie " essence " comprend : le super carburant et l'essence H, les hydrocarbures dont la pression de vapeur est comprise entre 50 000 et 75 000 Pascals.

- La catégorie " naphtas légers " comporte les HC dont la pression de vapeur est supérieure à 75 000 Pascals.

d) Calcul des émissions

On appelle " émission de référence " d'un réservoir, l'émission d'un réservoir à toit fixe de couleur blanche de mêmes caractéristiques géométriques et contenant le même produit. On appelle " émission conventionnelle " d'un

réservoir, l'émission d'un réservoir à toit fixe en prenant la couleur réelle du réservoir.

Dans les autres types de réservoirs (à toit flottant, à écran interne flottant), les émissions conventionnelles sont calculées selon les caractéristiques, la nature du produit stocké et les paramètres météorologiques (arrêté et circulaire du 4 septembre 1986).

Les émissions sont classées en 2 parties : émission par respiration, émission par mouvement. Pour chaque type de réservoir, l'émission totale est la somme des émissions par respiration et par mouvement.

e) Arrêté relatif à la réduction des émissions

Cet arrêté s'étend aux réservoirs aériens cylindriques à axe vertical, destinés au stockage des hydrocarbures à la pression atmosphérique et dont la capacité unitaire est au moins égale à 1500 m³. Ces dispositions ont pour but de limiter les émissions d'hydrocarbures dans l'atmosphère provenant de l'évaporation des produits stockés. Pour cela, une définition ainsi qu'un classement des hydrocarbures ont été établis. De même que des dispositions relatives à chaque type de réservoirs ont été fixées. Enfin Le stockage des hydrocarbures dans les établissements réglementés, ou disposant des produits dérivés du pétrole, est limité par les arrêtés d'autorisation dans le but de limiter l'évaporation des produits stockés.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à décrire la pollution photooxydante et le rôle de COV dans l'amplification de ce phénomène. Aujourd'hui les effets nocifs de COV ne sont plus à démontrer aussi bien pour l'homme et l'environnement. Leur détection et leur analyse sont à réaliser selon leurs diverses origines, pour pouvoir ensuite proposer des solutions à leur réduction.

Nous allons focaliser l'ensemble de ces travaux sur l'étude des COV d'origine industrielle, qui ont fait l'objet de très peu d'ouvrages jusqu'à présent. Les recommandations internationales, la taxe parafiscale et la législation actuelle traitent de leur sort, sont assez déterminants et encourageants dans leurs mesures spécifiques. Il est particulièrement important de les détecter et de les analyser, c'est ce que nous nous proposons de faire par la suite.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **CAZIER F.**
Mise au point de méthodes d'analyses des polluants organiques et azotés dans l'atmosphère, étude par simulation numérique des mécanismes cinétiques représentant le comportement physico-chimique de ces espèces.
Thèse de Doctorat, Université de Lille I, Juin 1990.
- (2) **CORNILLE A.**
Pollution photochimique de la troposphère : mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils.
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, décembre 1992.
- (3) **VOLCKAERT F.**
Dosages spectroscopiques du peroxyde d'hydropène et de diverses formes oxydées de l'azote dans la troposphère, fiabilité de ces méthodes. Impacts sur la simulation numérique ; conception de diagrammes isopleths généralisés.
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Mars 1993.
- (4) **ZIMMERMANN V.**
Simulation numérique de la formation de l'ozone et des oxydants photochimique dans la troposphère : validation d'une méthode physico chimique et étude des caractéristiques structurales et cinétiques des mécanismes chimiques associés.
Thèse de Doctorat, Université de Lille I, Juin 1989.
- (5) **NOLLET V.**
Simulation numérique des facteurs validants pour la formation des polluants photochimiques de la troposphère. Application à la conception de deux nouveaux types de stratégies de contrôle.
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Avril 1992.
- (6) **BUGAJNY C.**
Quantification des émissions polluantes d'origine automobile et modélisation des processus de formation de l'ozone dans ville de Mexico.
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Janvier 1995.

- (7) Secrétariat d'Etat auprès du Premier Ministre chargé de l'environnement et de la prévention des risques majeurs - pollutions photochimiques : la politique française de réduction des émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote - Septembre 1989.
- (8) **BIGNON J.**
Effets sur la santé respiratoire de l'homme du dioxyde d'azote et de l'ozone et autres polluants oxydants de l'atmosphère.
Pollution Atmosphérique, 431-440, Octobre-Décembre 1990.
- (9) **GALLO J.C.**
Pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques : étude sur le terrain et par simulation numérique au moyen d'un modèle lagrangien.
Thèse de 3ème cycle, Université de Lille, 1985.
- (10) **CODDEVILLE P.**
Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : étude, évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photooxydante.
Thèse de 3ème cycle, Université de Lille 1, 1989.
- (11) **E.C TUAZON, A.M. WINER, R.A. GRAHAM and J.N. PITTS,**
Trace pollutant concentration in a multiday smog episode in the California south coast air basin by long path length fourier transform infrared spectroscopy.
Environ.. Sci. Technol., Vol. 15, N° 10, p 1239-1237, 1981.
- (12) **I. ALLEGRINI, F. DE SANTIS, V. DI PALO, A. FEBO, C. PERRINO, M. POSSANZINI AND A. LIBERTI.**
Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere.
The Science of the Total Environment, Vol. 67, p 1-16, 1987.
- (13) Pollution atmosphérique et asthme.
Pollution Atmosphérique N° 147, extrapol n° 4, juillet-septembre 1995.
- (14) **Dr I. MOMAS, Pr. B. FESTY**
L'expérimentation humaine contrôlée et l'approche épidémiologique dans l'étude des effets de la pollution atmosphérique : exemple de l'ozone.
Pollution Atmosphérique N° 147, 42-50, Juillet-septembre 1995.
- (15) Particules et mortalité.
Pollution Atmosphérique N° 145, extrapol n° 2, Janvier-mars 1995.
- (16) **GARREC J.P.**
La bio-indication végétale de la pollution atmosphérique.
Colloque : - Enjeux et acteurs de la qualité de l'air et réflexions eurorégionales - Communauté Urbaine de Dunkerque. - Septembre 1996.

- (17) **OLIER J. Ph. et ELICHEGARAY C.**
Pluies acides et pollution automobile.
Pollution Atmosphérique, Janvier-Mars 1989.
- (18) **FAUGERE J.C., DERION J. et DUFOIR J.**
Effets des polluants sur les matériaux : impact des rejets automobiles sur les immeubles et monuments en pierre.
Pollution Atmosphérique, 27-30, Janvier-Mars 1989.
- (19) Photochemical smog contribution of volatil organic compounds.
O.C.D.E., 1982.
- (20) La guerre aux COV - Direction de la Recherche de Gaz de France, p 14,
N° 49, Octobre 1995.
- (21) Rapport CITEPA - Inventaire des émissions françaises en 1985 de composés organiques volatils (COV) - Paris, 1988.
- (22) **DARNALL K.R, LLYOD A.C., WINER A.M. and PITTS J.N.**
Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. - Environ. Sci. Technol., 1976, 10, 692.
- (23) **CARTER W.P.L. and ATKINSON R.**
An experimental study of incremental reactivity.
Environ. Sci. Technol., 1987, 21, 7, 670.
- (24) **HOUG A.M. and DERWENT R.G.**
Computer modeling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons.
Atmos. Environ., 21, 9, 2015, 1987.
- (25) **DERWENT R.G. and JENKIN M.E.**
Hydrocarbons and the long range transport of ozone and PAN across Europe - Atmos. Environ., 25A, 8, 1661, 1991.
- (26) **BUGAJNI C.**
Elaboration d'une stratégie de contrôle de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico.
DEA de Spectrochimie, Université de Lille 1, Juillet 1990.
- (27) **GHANDOUR H.**
Simulation numérique de l'influence d'un nouveau mécanisme chimique sur la formation calculée de l'ozone troposphérique.
DEA de Spectrochimie, molécules solides, réactivité, Université des Sciences et Technologies de Lille, Septembre 1992.

- (28) **GOMBERT D.**
La qualité de l'air en France, année 1990 - Bilan d'application de directives européennes - Rapport du Ministère de l'Environnement, Décembre 1991.
- (29) Situation actuelle et perspective des composés oxygènes dans les carburants - l'Actualité Chimique, 174-180, Juillet-Août-Septembre 1990.
- (30) **MUTHS R.**
Perte d'hydrocarbures par évaporation - non référencé.
- (31) **BOUSCAREN M.R. - CORINAIR INVENTORY,**
Commission of the European Community, CITEPA, Janvier 1992.
- (32) La lettre des Programmes Interdisciplinaires de Recherche Environnement du CNRS, 1992.
- (33) **LOIBL W., ORTHOFER R. and WIWARTER W.**
Spatially disaggregated emission inventory for anthropogenic NMVOC - Atmos. Environ., 27a, 16, 2575-2590, 1993.
- (34) Office of Air Quality Planning and standards de l'USEPA.
Emissions inventory requirements for photochemical air quality simulation models - Vol. II du rapport 45 4/R - 92 -026, 1992.
- (35) Ozone in the United Kingdom, Air Finality Division, 1993.
- (36) **NOLLET V. et DECHAUX J.C.**
Etude par simulation numérique de l'intérêt d'un dosage exhaustif des composés organiques atmosphériques.
Poll. Atmos., 1992, 12, 466.
- (37) **SEMB A. and AMBLEE E.**
Emission of nitrogen oxides from fossil fuel combustion in Europe.
Rapport NILU TR 18/81, 1981.
- (38) Compilation of air pollutant emission factors.
US EPA AP-42, 1973.
- (39) **DERWENT R.G. and STEWART H.N.M.**
Air pollution from oxides of nitrogen in the United Kingdom.
Atmos. Environ., 7, 385-401, 1973.
- (40) **LEVANDER T.**
Utslapp av luftforureningar i Sverige 1975 - Stockholm, SNVPM, 1078, 1978.

- (41) **Raumliche erfassung der emissionen ausgewahlter luftverunreinigender stoffe - BDI, Bonn, 1976.**
- (42) **Energy statistics 1974/76 - OCDE, Paris, 1978.**
- (43) **World energy supplies 1972/76 - United Nations, New York, 1978.**
- (44) **DOVLAND H. and SALTBONES J.**
Emissions of sulfur dioxide in Europe in 1978.
Rapport EMEP, Lillestrom, 1978.
- (45) **DECKER C.E., RIPPERTON L.A., WORTH J.J.B., VUKOVICK F.M., BOCH W.D., TOMMERDAHL J.B., SMITH F. and WAGONER D.E.**
Formation and transport of oxidants along gulf coast and in northern US -
US EPA report 450/3 - 76 - 033, 1976.
- (46) **WOLFF G.T., LIOY P.J., WIGHT G.D. and PASCERI R.E.**
Aerial investigation of the ozone plume phenomena
J. of Air Pollut. Control Ass., 27, 460-465, 1977.
- (47) **SEXTON K. and WESTBERG H.**
Ambient ozone and hydrocarbon measurements in the Houston urban plume - Proc. 73rd Annual Meeting of the APCA, paper 80-39.5, Montreal, 1980 - Photochemical ozone formation from petroleum refinery emissions, Atmos. Envir., 17, 467-475, 1983.
- (48) **FOSTER P., LAFFOND M. et LAHLOU M.**
Etude des émissions de composés organiques engendrés par la combustion du fuel domestique dans une chaudière.
Poll. Atmos., 197-203, juillet-septembre 1985.
- (49) **DECHAUX J.C., APLING A., ROGERS F., CODDEVILLE P., VELDT ZIMMERMAN V., PEPERSTRAETE M. and CLAES W.**
Study of high atmospheric ozone episodes, Rapport de la Commission des Communautés Européennes - 85-511, 1983 - Modeling study of photochemical oxidants in european countries, Rapport CCE 84B6642, 1984 - A review of modeling of photochemical oxidants and precursors, Rapport CEE, 85-211, 1986.
- (50) **VELDT C.**
Emission inventories of some urban regions in southern Europe.
TNO report, 86-229, Apeldoorn, 1986.
- (51) **SAWADA S. and TOTSUKA T.**
Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylen.
Atmos. Envir., 20,5,821-842, 1986.

- (52) **MIDDLETON P.**
Analysis of emission databases for regional models.
Atmos. Envir., 21, 7, 1497-1509, 1987.
- (53) **KAVANAUGH M.**
Estimates of future CO, N₂O and NO_x emission from energy combustion.
Atmos. Envir., 21, 3, 463-468, 1987.
- (54) **HAMEED S. and DIGNON J.**
Changes in the geographical distribution of global emissions of NO_x and SO_x from fossil-fuel combustion between 1966 and 1980.
Atmos. Envir., 22, 3, 441-449, 1988.
- (55) **LERIQUIER et LANDRAULT V.**
Essais comparatifs à la Centrale du Havre d'analyses en continu de SO₂, NO et O₂ à l'émission - Poll. Atmos., 213-218, avril-juin, 1989.
- (56) **LERIQUIER Y. et MAFFIOLO G.**
Problèmes engendrés par les mesures en continu de polluants à l'émission des grandes installations de combustion.
Clean Air Congress, The Hague, vol. 3, 730, Septembre 1989.
- (57) **MIDDLETON P., STOCKWELL W.R., and CARTER W.P.L.**
Aggregation and analysis of VOC emissions for regional modeling.
Atmos. Envir., 24A, 5, 1107-1133, 1990.
- (58) **AMANN M.**
Recent and future development of emissions of nitrogen oxides in Europe.
Atmos. Envir., 24A, 11, 2759-2765, 1990.
- (59) **COHEN M.A. , RYAN P.B., SPENGLER J.D., OZKAYNAK H. and HAYES C.**
Source-receptorstudy of VOC compounds and particulate matter in the Kanawha Valley.
Atmos. Envir., 25B, 1, 79-93, 1991.
- (60) Environmental indicators, a preliminary set - OCDE, Paris, 1991.
- (61) **BOUSCAREN R.**
Harmonisation des inventaires d'émission en Europe (projet CORINAIR) - Atmospheric Chemistry, Critical Issues in the Global Environment, vol. 2, IU-17A11, 9th World Clean Air Congress, Montreal, 1992.
- (62) **EVERS C.W.A. AND VAN MAMEREN**
Emissions inventory in the Netherlands, Critical Issues in the Global Environment - vol. 2, IU-17B12, 9th World Clean Air Congress, Montreal, 1992.

- (63) RIBEIRO J.F. and RENTZ O.**
NOx emissions in the ECE countries, measures and costs in the power generation sector, international environment management -Critical Issues in the Global Environment, vol. 7, IU-20B06, 9th World Clean Air Congress, Montreal, 1992.
- (64) HOWARD T., LAMB, B.K., BAMESBERGER W.L. and ZIMMERMAN P.R.**
Measurement of hydrocarbon emissions fluxes from refinery wastewater impoundments using atmospheric tracer techniques.
J. Air Waste Manage, Assoc., 42, 1336, 1992.

CHAPITRE II

ETUDE METHODOLOGIQUE AU LABORATOIRE DE L'UTILISATION DU COUPLAGE GC/MS

1. Introduction

La Commission de l'Union Européenne a mis en chantier des projets de textes sur les COV, tout d'abord sur les rejets des sources mobiles, puis, plus récemment, sur les émissions de sources industrielles. Ce souci de protection de l'environnement qui anime ainsi l'Union Européenne figure dans l'Acte Unique Européen de 1987. Les lignes de force de l'action reposent sur la prévention, la correction des atteintes à l'environnement et sur le principe du "pollueur - payeur" (1). Dans le même objectif, les travaux de recherche effectués dans cette étude se basent sur l'urgence de la spécification et la quantification des COV d'origine industrielle.

Les ressources des réseaux ne permettent qu'un dosage global des hydrocarbures méthaniques et non-méthaniques. Comme nous l'avons déjà vu, il est nécessaire de procéder à un dosage des COV molécule par molécule même si cette idée est en avance sur la législation actuelle. L'analyse des COV se déroule en deux temps :

- prélèvements d'échantillons d'air représentatifs de l'atmosphère étudiée.
- analyse de ces échantillons, par désorption thermique, chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

Le procédé de dosage optimal devrait permettre l'analyse de ces corps en évitant tout artéfact ; il comprendra les étapes suivantes (2) :

- prélèvements, piégeage et échantillonnage,
- séparation par chromatographie en phase gazeuse,
- identification par spectrométrie de masse,
- étalonnages,
- quantification.

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à décrire ces divers points. Concernant le prélèvement, nous avons adapté les pièges déjà sélectionnés dans des travaux antérieurs de notre équipe, à nos exigences d'analyse directement sur sites. Ceci a demandé une mise au point du remplissage de la cartouche de prélèvement qui n'avait plus la même géométrie que celle utilisée jusqu'à maintenant. De même une étude de thermostatisation de la cartouche de prélèvement sera détaillée plus loin.

Concernant la séparation chromatographique des hydrocarbures volatils, elle a été étudiée aussi bien en GC/MS de paillasse que sur GC/MS mobile. Dans ce chapitre nous expliciterons particulièrement les essais séparatifs effectués en

GC/MS mobile puisque l'originalité de ce travail est la spécification et la quantification des COV analysés directement sur le terrain. Actuellement nous sommes la seule équipe de recherche en France à disposer de ce type d'appareil. Pour mener à bien nos travaux, une mise au point des conditions d'utilisation et des tests sur les capacités et les performances de la GC/MS mobile sera détaillée plus loin.

Enfin l'identification des hydrocarbures volatils par la spectrométrie de masse, la description des divers étalonnages, la procédure de quantification avec et sans étalons, les études sur les coefficients de réponse de familles chimiques étudiées seront traitées dans ce chapitre.

2. Différentes méthodes de prélèvement de COV

2.1 Enceintes de prélèvements

Elles présentent des avantages par rapport aux autres méthodes de prélèvements car elles permettent un échantillonnage rapide et facile de l'atmosphère étudiée ainsi que la possibilité de recommencer l'analyse si les résultats semblent insatisfaisants.

Les enceintes déformables sont en général des ballons de baudruche ou des sacs en plastique souple recouverts intérieurement d'un matériau inerte (Tedlar, Téflon). L'utilisation d'une pompe est nécessaire pour prélever l'air et le stocker.

Cependant il semble que la stabilité des composés aromatiques ne soit pas assurée au-delà d'une heure (3), car il y a adsorption de ces composés sur les parois et des réactions des espèces labiles dans le sac. Les composés aromatiques C₆-C₉ sont récupérables à 90% après une heure de stockage et les composés contenant plus de dix carbones ont un pourcentage de récupération de 80% après une heure de conservation.

La stabilité des alcanes C₇ - C₁₂ dans un sac Tedlar de trois litres est mauvaise car il y a une absorption sur les parois. Les alcanes comme le pentane et l'hexane ont un pourcentage de recouvrement supérieur à 90% après une heure. Les sacs Tedlar ne sont pas adaptés à l'échantillonnage des paraffines supérieures à C₇.

Les enceintes non déformables en verre ou en métal (canisters) permettent l'échantillonnage rapide et simple sur n'importe quel site car le vide est réalisé préalablement au laboratoire (4, 5). Cependant, la conservation de l'échantillon dans ces canisters est soumise à des effets de parois (adsorption, réactions chimiques) qui ne permettent pas l'application de cette technique de prélèvement aux produits de faible tension de vapeur et aux composés polaires, notamment de faibles concentrations. Les canisters en aluminium ayant subi un traitement de polissage et de désactivation électrostatique sont utilisés pour

l'analyse des COV à bas point d'ébullition, composés de 2 à 5 atomes de carbone (6). Les derniers canisters sont recouverts de silice et présentent une très bonne conservation des hydrocarbures pendant trois semaines sauf pour les composés les plus réactifs où des réactions d'adsorption sur les parois peuvent avoir lieu.

2.2. Méthodes de prélèvements avec concentration

Certains appareils analytiques ne présentent pas des seuils de détection suffisamment bas pour permettre de doser des traces. Cela nécessite donc la concentration des COV avant leur analyse, opération que l'on appelle aussi «préconcentration ». Elle peut se faire de plusieurs façons (7) :

- par condensation des COV à basse température en utilisant de la carboglace ou de l'azote liquide ;
- par dissolution des COV dans un solvant tel que CS₂ ou CCl₄ ;
- par adsorption des COV sur un support solide.

Plusieurs critères sont importants pour que la préconcentration soit efficace :

- les produits piégés ne doivent pas subir de modifications entre le moment de prélèvement et celui d'analyse ;
- la quantité prélevée doit être suffisante pour être détectée ;
- les produits doivent être restitués quantitativement.

2.2.1. Condensation ou piégeage cryogénique.

L'utilisation de l'azote liquide ou de la carboglace permet de refroidir à une température inférieure à - 50°C le tube à travers lequel passent les hydrocarbures qui sont ainsi piégés puis vaporisés par chauffage. Dans cette méthode, il est nécessaire d'éliminer l'eau car elle gèle dans le système de prélèvement à basse température. Pour remédier à cela, deux méthodes sont couramment utilisées en début de ligne de prélèvement avec une inertie vis à vis des COV piégés.

La première méthode consiste à faire passer l'air échantillonné sur un piège contenant un desséchant solide tels que le silicagel, le perchlorate de magnésium ou le carbonate de potassium.

Dans la deuxième méthode, l'air est desséché par diffusion de l'eau à travers une membrane perméable en Nafion (8) ou tube Perma Pure. Ces

sécheurs utilisent des membranes échangeuses d'ions qui permettent d'éliminer la vapeur d'eau, en continu, dans un échantillon gazeux. Un gaz sec circulant à contre-courant de l'autre côté de la membrane se charge, par perméation, de la vapeur d'eau contenue dans l'échantillon. L'inconvénient du tube Nafion est une élimination aléatoire des composés polaires, de certains aldéhydes (formaldéhyde) et une modification de la composition chimique des alcènes en alcanes par rupture de la double liaison.

2.2.2. Dissolution dans un solvant

Cette technique consiste à faire barboter l'air à analyser dans un ou plusieurs flacons en série dans lesquels est placée une solution absorbante. L'absorption des hydrocarbures peut être physique, par solvatation, ou chimique, par réaction entre, par exemple, les aldéhydes et le 2,4 DNPH (dinitrophénylhydrazine). Les solvants les plus utilisés sont le disulfure de carbone (CS₂) ou le tétrachlorure de carbone (CCl₄).

L'avantage de cette méthode est de pouvoir répéter l'injection pour obtenir de meilleurs résultats, l'inconvénient est une diminution de la sensibilité due à la dilution des COV dans le solvant. Dans le cadre de ces travaux, lors des premiers résultats obtenus par dissolution dans un solvant, nous nous sommes heurtés aux problèmes de manque de sensibilité et d'informations. C'est pour ces raisons que nous avons abandonné cette méthode.

2.2.3. Adsorption sur supports solides

Un tube en verre est rempli d'un adsorbant solide qui retient plus ou moins bien les composés hydrocarbonés. Le prélèvement s'effectue grâce à une pompe à air et un débitmètre. La désorption peut se faire de deux façons : ou par extraction au CS₂, ou par désorption thermique dont nous verrons plus loin la description et les caractéristiques. C'est la méthode d'absorption sur supports solides que nous avons retenue pour le piégeage de composés organiques volatils. Les facteurs qui ont été déterminants pour ce choix sont (9-14) :

- sa haute stabilité thermique,
- son adsorption sélective,
- sa facilité d'emploi,
- son utilisation pour le prélèvement à température ambiante,
- sa grande capacité d'adsorption pour les composés linéaires et cycliques.

Les adsorbants sont répartis en trois catégories (15) :

- catégorie 1 : les polymères poreux (porapack, chromosorb, XAD, Tenax),
- catégorie 2 : les adsorbants carbonés (charbon actif, carbotrap, carbosieve),
- catégorie 3 : les tamis moléculaires (silicagel, alumine, carbosieve).

Les adsorbants les plus utilisés d'après la littérature sont des dérivés carbonés ou des polymères poreux. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau I. Des études menées simultanément à l'École des Mines de Douai et au Laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de Lille par Cornille A (Référence 2 du chapitre I). ont permis de sélectionner les adsorbants répondant aux exigences de piégeage de l'ensemble des hydrocarbures.

Noms	Tenax-TA	Carbotrap-B	Carbotrap-C	Carbosieve SIII	Carboxen-569
Nature	polymère poreux	noir de carbone graphitisé	noir de carbone graphitisé	tamis moléculaire graphitisé	tamis moléculaire graphitisé
Granulométrie Mesh μm	60-80 250-180	20-40 850-425	20-40 850-425	60-80 250-180	20-40 850-425
Surface spécifique m^2/g	20	100	12	800	480
Masse volumique mg/m^3	285	400	625	650	450
Pertes de charge mmHg	554	551	548	563	552
Hydrocarbures piégés	$\text{C}_5 - \text{C}_{15}$	$\text{C}_5 - \text{C}_8$	$\text{C}_8 - \text{C}_{15}$	$\text{C}_2 - \text{C}_5$	$\text{C}_4 - \text{C}_5$
Hydrophile	non	non	non	oui	oui
Fournisseur	SKC	Supelco	Supelco	Supelco	Supelco

Tableau I : Caractéristiques des adsorbants utilisés en désorption thermique

Dans ce travail, nous avons retenu les adsorbants suivants : le tenax, le charbon actif, le carbotrap et le carbosieve pour leur adaptation à l'échantillonnage d'une gamme très large d'hydrocarbures. Le carboxen est éliminé car il est moins efficace que le carbosieve SIII lors de la rétention des composés en C_2 et C_3 et reste légèrement hydrophile.

3. Différents pièges des COV

3.1. *Le Tenax TA*

Le tenax est un polymère poreux à base d'oxyde de phényl (16-19). Il a une bonne affinité d'adsorption des hydrocarbures comportant plus de cinq atomes de carbone, mais se dégrade lors de son chauffage nécessaire à la désorption des composés hydrocarbonés en donnant des dérivés benzéniques (20). Sa température de désorption ne doit pas ainsi dépasser 250°C. Dans ce cas là, il a une durée de vie assez limitée qui ne permet sa régénération que quelques fois seulement.

3.2. *Le charbon actif*

Le charbon actif peut avoir différentes origines et des structures physico-chimiques variables. Il est obtenu par calcination de noix de coco. Il présente une grande capacité d'adsorption de composés hydrocarbonés et piège des molécules ayant plus de cinq atomes de carbone. Il convient au piégeage d'hydrocarbures à l'émission où les concentrations sont supérieures au ppm.

Le carbotrap et le carbosieve sont des dérivés à structures plus complexes, permettant le piégeage des hydrocarbures contenant au moins deux atomes de carbone. Ils sont utilisés pour l'analyse d'hydrocarbures dans l'environnement (21-24).

3.3. *Le carbotrap*

Le noir de carbone est traité en atmosphère thermiquement inerte à 3000°C. Il présente une grande stabilité thermique, est pratiquement inerte en l'absence d'oxygène à la température de désorption (plusieurs centaines de degrés) et ne réagit pas avec les produits piégés. Il présente l'avantage d'être apolaire et ne retient ni la vapeur d'eau, ni certains gaz légers comme CO, CO₂ ou CH₄. La structure particulière fine du carbotrap B lui permet de piéger les composés de C5 à C8, tandis que le carbotrap C piège les composés plus lourds contenant au moins 8 atomes de carbone.

3.4. *Le carbosieve*

Le carbosieve est un tamis moléculaire carboné, obtenu après pyrolyse d'un polymère synthétique. Il est composé de sphères carbonées de 0,2 mm de diamètre, ayant une structure solide et non friable. Il est stable thermiquement et non réactif avec les composés adsorbés. Sa surface spécifique (tableau I) élevée lui confère un bon pouvoir d'adsorption quantitative des hydrocarbures

de faible masse moléculaire, contenant entre 2 et 5 atomes de carbone (éthane, éthylène, acétylène).

C'est actuellement l'adsorbant le mieux adapté pour piéger les hydrocarbures légers à température ambiante mais malheureusement il présente l'inconvénient d'être hydrophile, ce qui nécessite l'élimination de l'eau en début de ligne de prélèvement.

4. Echantillonnage et conservation des COV

Les cartouches de prélèvement doivent être conditionnées et ne contenir aucune trace d'hydrocarbures. Elles sont balayées par l'azote C à un débit de 300 ml/min pendant une heure, fermées ensuite par des bouchons de type swagelok et peuvent être conservées dans un tube en verre (figure 1) pendant un mois.

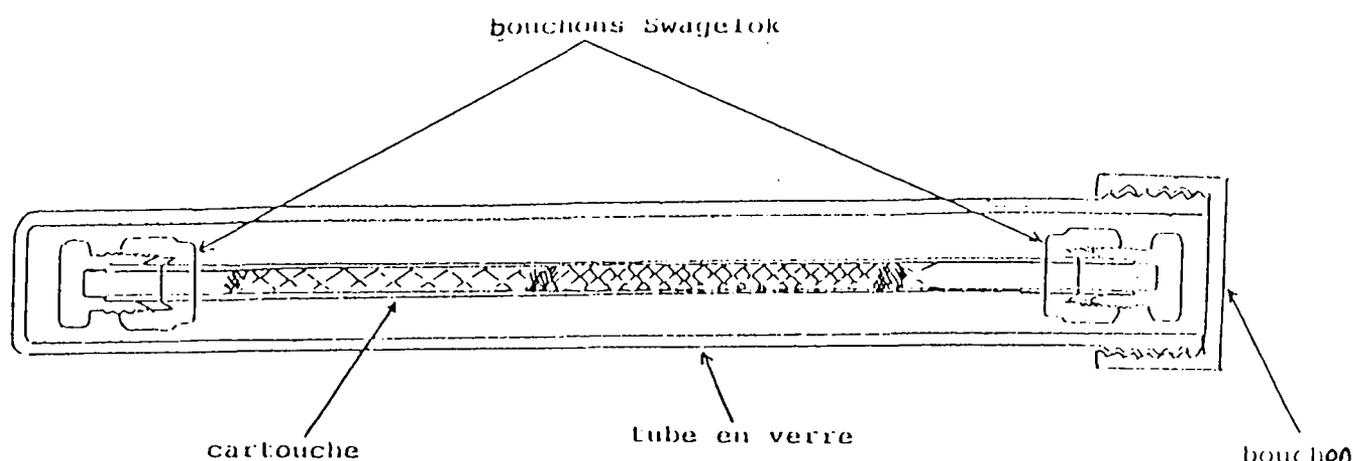


Figure 1 : Système étanche de conservation des cartouches

En pratique, nous analysons directement les cartouches sur sites avec la GC/MS mobile, ce qui évite maintenant tout problème de conservation ou de changement de la composition chimique dû au transport. Cependant, pour des raisons diverses (changement de colonne chromatographique, amélioration des résultats d'analyse et de résolution, etc), nous sommes parfois amenés à conserver les échantillons au congélateur à -20°C . Dans ce cas là, la conservation est assurée pendant une semaine entre les moments de prélèvement et d'analyse.

5. Thermostatation de la cartouche de prélèvement

Les prélèvements des hydrocarbures volatils pouvant se dérouler dans des conditions de température très variables (10° jusqu'à 1500°C), il paraît judicieux de se fixer une température à laquelle devrait être soumise la cartouche de piégeage. Celle-ci se comporte comme une colonne chromatographique, ce qui veut dire que les composés s'y adsorbent et se

désorbent aussi vite en fonction de la température de la cartouche. Plus celle-ci est élevée, plus les composés se désorbent vite. Pour cela, nous nous sommes fixés comme objectif le maintien de la cartouche à 20° C.

Nous avons procédé à une série de manipulations au laboratoire afin d'apporter des éclaircissements sur les diverses températures mises en jeu pendant le prélèvement : température des effluents gazeux à l'intérieur de la cheminée, température des effluents gazeux à la sortie de la cheminée, température du mélange réfrigérant défini plus loin et température de la cartouche de prélèvement.

Pour la réalisation de ces expériences nous avons effectué un montage se rapprochant le plus possible des conditions réelles rencontrées lors de mesures sur sites. Le montage servant à la thermostatisation est décrit sur la figure 2.

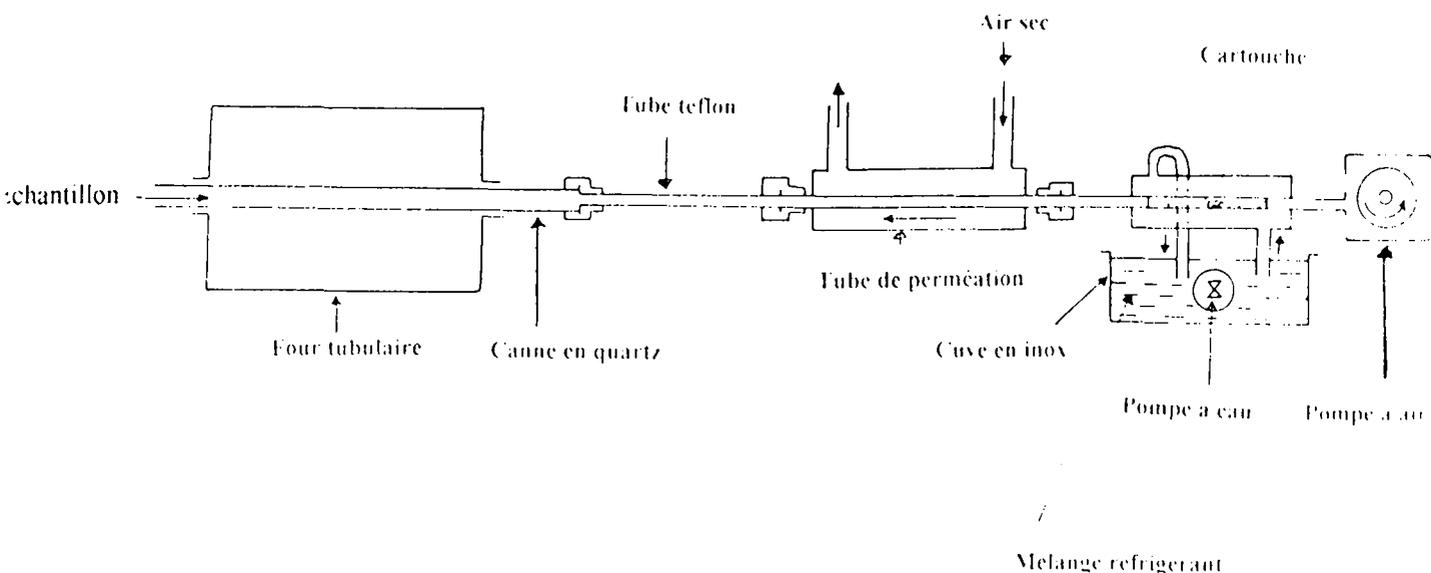


Figure 2 : Le montage de la thermostatisation

Le montage comporte essentiellement un four tubulaire, une canne en acier inoxydable, un tube en téflon, un tube de perméation (Nafion), une enveloppe en verre, une cuve en inox, des pompes à air et à eau ainsi que des débitmètres.

Le four tubulaire peut monter en température jusqu'à 1000°C. Grâce à un rhéostat, nous avons fait varier progressivement la température du four de 210°C jusqu'à 1000°C. A chaque palier de température nous avons mesuré les températures : à 10 cm de la sortie du four, du mélange réfrigérant et de la cartouche thermostatée. La canne en acier traverse le four tubulaire assurant ainsi le transfert de l'air échantillonné, son réchauffement et sa conduite vers le support de prélèvement. Le tube en Téflon de longueur de 3 mètres fait la liaison entre la canne en acier et le support de prélèvement, permettant à l'échantillon de se refroidir avant d'atteindre la cartouche. Le tube à perméation ou Nafion est indispensable seulement lors de prélèvements des hydrocarbures

légers. La double enveloppe en verre permet le refroidissement de la cartouche insérée à l'intérieur grâce à la circulation du mélange réfrigérant. Celui-ci contient de l'éthanol et de l'azote liquide.

Les expériences se sont déroulées de la façon suivante :

- augmentation progressive de la température du four tubulaire de 200°C jusqu'à 1000°C.
- mesure de la température du flux gazeux à l'intérieur du four et à la sortie à une distance de 10 cm.
- réglage de la température du mélange réfrigérant par ajout de l'azote liquide à l'éthanol contenu dans une cuve en inox, de manière à fixer la température de la cartouche à 20°C.

T(°C) de l'échantillon	T(°C) à 10 cm de la sortie du four	T(°C) du mélange réfrigérant	T(°C) de la cartouche
210	31	16,5	20
350	33	17,5	20
430	36	18	20
505	38	18	20
670	40	16	20
780	41,5	17	20
908	78	17	20
980	88,4	17	20

Tableau II : Différentes températures mesurées pendant la thermostation

Le résumé de ces expériences est présenté dans le tableau II. En conclusion des résultats obtenus dans les conditions déterminées ci-dessus nous constatons que :

- la température de l'air échantillonné aussi élevée qu'elle pourrait être, n'influence presque pas la température de la cartouche de prélèvement,
- la thermostation de la cartouche dépend essentiellement de la température du mélange réfrigérant,
- la température des flux gazeux baisse considérablement après la sortie du four tubulaire.

Pour fixer la température de la cartouche à 20°C, il suffit de maintenir le mélange réfrigérant à une température allant de 16,5°C jusqu'à 18°C. Il faut tout de même signaler l'inconvénient d'une telle opération car les contraintes de stockage de produits et de matériel dans des endroits parfois difficilement accessibles sont assez lourdes.

6. Techniques de désorption

La désorption des COV retenus sur un adsorbant solide peut se faire par extraction dans un solvant ou par chauffage.

6.1. Désorption par extraction dans un solvant

L'extraction consiste à mettre en contact l'adsorbant avec un solvant entraînant ainsi les COV. Cette technique présente l'avantage de pouvoir répéter l'injection de l'extrait, mais a aussi plusieurs inconvénients. En effet, la présence du solvant peut masquer certains produits lors de l'analyse. Une diminution de la sensibilité de détection est alors remarquée à cause de la dilution de l'échantillon dans le solvant. Les solvants souvent utilisés pour extraire les COV sont le disulfure de carbone (CS_2), le méthanol ou encore l'acétone.

Lors des premières campagnes de mesures de COV effectuées dans cette étude, les échantillons ont été désorbés par élution dans le disulfure de carbone. Les résultats de l'analyse par la GC/MS n'ont pas été concluants lors d'une campagne dans une centrale thermique car le signal du solvant masquait la présence d'autres composés. L'utilisation de la désorption thermique s'avérait ainsi très urgente pour optimiser les résultats des analyses. C'est ce que nous verrons plus loin dans les résultats d'analyse des échantillons prélevés dans une UIOM où la désorption des COV a eu lieu aussi bien par élution dans un solvant que par désorption thermique.

6.2. Désorption thermique

Cette technique consiste à chauffer le piège à haute température afin de désorber les molécules par agitation thermique. Le gaz vecteur entraîne ensuite les molécules vers le système chromatographique où une sensibilité maximale est assurée au niveau de la détection, permettant ainsi l'analyse de composés à faible concentration.

Malheureusement, cette technique ne permet pas de renouveler l'injection. Pour cela, nous procédons à l'analyse d'un échantillon directement sur le terrain grâce à la GC/MS mobile, ce qui nous permet de re-prélever des échantillons si cela est nécessaire en fonction des résultats d'analyse obtenus. Généralement nous prévoyons la préparation de plusieurs cartouches lors des prélèvements sur sites. Les désorbeurs thermiques sont classés en deux catégories suivant la vitesse de chauffage.

Dans la première catégorie, le gaz vecteur assure le passage des hydrocarbures désorbés thermiquement dans un piège froid où ils sont condensés progressivement et vaporisés par un chauffage très rapide ($2000^{\circ}C/minute$). L'injection de l'échantillon est alors ponctuelle et totale. Lors de l'étape de condensation, l'eau éventuellement présente peut obstruer le

système entraînant l'échantillon vers la colonne. C'est ce type de désorbeur qui est utilisé en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de paillasse.

Dans la deuxième catégorie, le tube de désorption monte très vite en température assurant pendant quelques minutes la volatilisation des molécules. Les produits désorbés sont entraînés par le gaz vecteur dans la colonne chromatographique directement. Ce type d'injection n'est pas toujours suffisamment ponctuel pour les colonnes capillaires. La désorption n'est pas suivie de condensation mais la présence d'eau dans la cartouche de prélèvement n'est pas gênante car elle est retenue avant le détecteur par une membrane en silicone dont la description est donnée plus loin. Ce désorbeur est utilisé en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse mobile.

7. Séparation des COV par chromatographie

7.1. Principe

Le principe de la séparation en C.P.G. est celui du partage de l'échantillon entre la phase stationnaire et la phase mobile. On utilise pour cela une colonne chromatographique : tube rempli d'un support poreux imprégné d'un liquide appelé phase stationnaire. Les constituants d'un mélange sont vaporisés à l'entrée de la colonne et sont alors entraînés par un gaz vecteur appelé phase mobile.

Le mélange à analyser se trouve réparti entre la phase mobile et la phase stationnaire tout au long de la colonne où s'établit un équilibre dynamique entre la fraction de soluté dissoute dans la phase stationnaire et celle présente dans la phase mobile. Les composés ainsi séparés sont mis en évidence à la sortie de la colonne par le détecteur sous forme de pics dont la surface est proportionnelle à la quantité de soluté injecté et qui sont caractérisés par leur temps de rétention dans des conditions précises.

7.2. Chromatographie en phase gazeuse de paillasse

Le chromatographe utilisé est le modèle 3400 commercialisé par la société Varian. Le gaz vecteur est l'hélium N60 de pureté 99,99% dans le cas du couplage avec la technique de spectrométrie de masse. Le débit de gaz vecteur est choisi de façon à assurer l'entraînement des produits correctement jusqu'à l'injecteur.

Le choix de colonnes est essentiel dans la séparation et la résolution des composés. Dans le cadre d'une thèse de doctorat préparée dans notre équipe par Cazier F. les performances et l'utilisation des colonnes capillaires ont été étudiées. Les résultats de ces travaux de recherche nous ont guidés vers

l'utilisation de colonnes capillaires adaptées à nos exigences de séparation et de résolution d'une gamme très étendue d'hydrocarbures.

Jusqu'à ce jour, il n'existe pas de colonne capillaire permettant de séparer les hydrocarbures comportant un seul atome de carbone et des hydrocarbures beaucoup plus lourds comportant plus de cinq atomes de carbones. Les colonnes capillaires utilisées lors de cette étude sont décrites dans le tableau III.

Colonne	Matériau	Type	Longueur (m)	Diamètre (mm)	Epaisseur du film (μm)
DB5	Silice fondue	Wcot	30	0.32	0.25
Poraplot Q	Silice fondue	Plot	25	0.32	10

Tableau III : Caractéristiques des colonnes capillaires utilisées en GC/MS de pailleasse

7.2.1. Performances des colonnes capillaires

7.2.1.1. Séparation des hydrocarbures légers

a) Description

Pour cela, nous sommes amenés à utiliser une colonne capillaire permettant la séparation des hydrocarbures légers comportant entre un et cinq atomes de carbone. Des essais effectués au laboratoire avec la colonne Poraplot Q de longueur 25 m, de diamètre interne 0,32 mm et de 10 μm d'épaisseur de film donne une bonne résolution et séparation des composés C_1 - C_5 . Cette colonne a été choisie préférentiellement à la colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ pour sa meilleure résistance à l'eau. Le mélange d'hydrocarbures légers, disponible au laboratoire, a permis la réalisation des premiers essais de séparation et de résolution avec la colonne Poraplot Q. Il contient les cinq composés suivants : méthane, éthène, éthane, propène et propane.

b) Conditions de séparation

Le chromatogramme de la figure 3 représente les hydrocarbures légers séparés selon les conditions déterminées ci-dessous. La séparation et la résolution des cinq composés s'effectuent correctement avec une durée d'analyse de 20 minutes. Les hydrocarbures légers : méthane, éthane, éthène, propène et propane sont présentés respectivement par les cinq pics chromatographiques. Les conditions de séparation sont les suivantes :

- * Gaz vecteur : Hélium
- * Pression : 2 bars
- * T° injecteur: 170° C
- * T° détecteur : 160° C
- * T° ligne de transfert : 200°C
- * Programmation de T° de la colonne : démarrage à 20° C pendant 5 minutes, chauffage 5° C/minute jusqu'à 150° C, maintien à 150° C pendant 10 minutes.

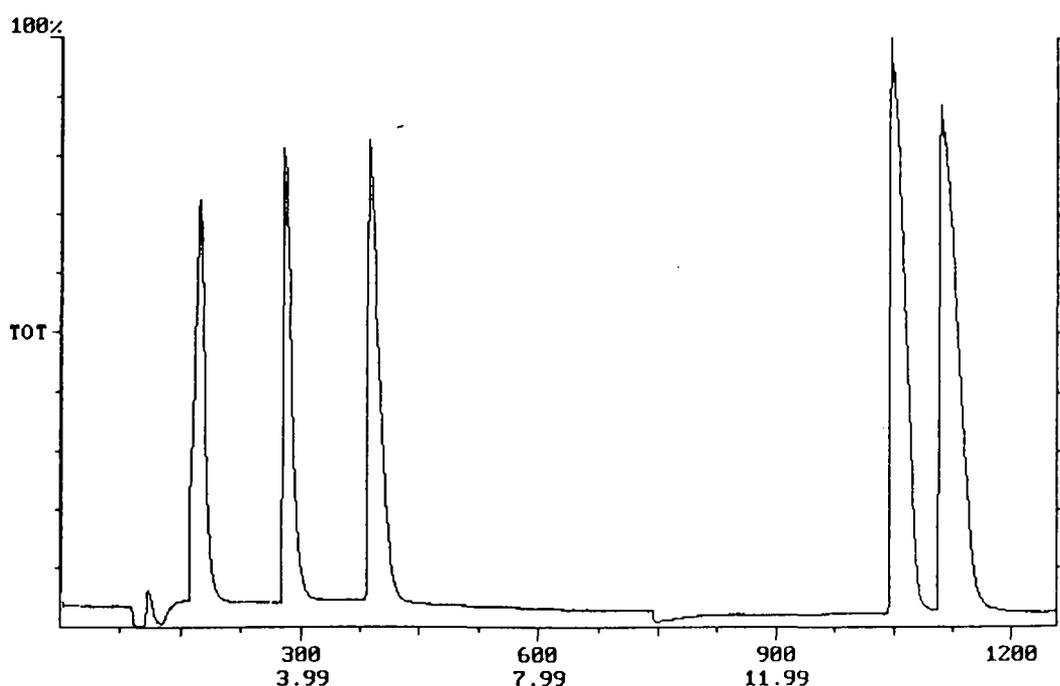


Figure 3 : Séparation du mélange d'hydrocarbures légers C1-C5 sur la colonne capillaire Poraplot Q

7.2.1.2. Séparation des hydrocarbures lourds

a) Description

En revanche, pour la séparation et la résolution des hydrocarbures contenant plus de cinq atomes de carbone, nous avons sélectionné la colonne capillaire DB5 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m. Plusieurs mélanges d'hydrocarbures lourds ont été préparés au laboratoire pour tester les performances de séparation et de résolution de la colonne DB5. Nous citerons l'exemple des hydrocarbures aromatiques contenant 18 produits différents dont la composition ainsi que les temps de rétention sont présentés dans le tableau IV.

N° de pic	Composition du mélange aromatique	Ion caractéristique	Temps de rétention en secondes
1	Benzène	78	190
2	Toluène	91	422
3	Ethylbenzène	91	730
3	M-xylène	91	730
4	Styrène	104	793
4	O-xylène	91	793
5	Isopropylbenzène	105	898
6	Propylbenzène	91	995
7	1,3,5 -Triméthylbenzène	105	1049
8	Alpha-méthylstyrène	118	1089
9	Tert-butylbenzène	119	1119
9	1,2,4-Triméthylbenzène	105	1127
10	2-Méthylpropylbenzène	91	1173
10	1-Méthylpropylbenzène	105	1178
11	1-Méthyl(4-méthyléthyl)benzène	119	1232
12	Butylbenzène	91	1330
13	1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	119	1516
14	1,4-Diisopropylbenzène	147	1699

Tableau IV : Composition et temps de rétention des hydrocarbures aromatiques

b) Conditions de séparation

Le chromatogramme de la figure 4 représente les hydrocarbures lourds séparés selon les conditions déterminées ci-dessous. La séparation se fait en 30 minutes environ, avec des produits bien résolus au début et à la fin de l'analyse. Au milieu du chromatogramme, plusieurs composés sont mal résolus. L'éthylbenzène coélue avec le m-xylène représentés par le pic 3. L'o-xylène coélue avec le styrène (pic 4), le tert-butylbenzène avec le 1,2,4-triméthylbenzène (pic 9) et le 2-méthylpropylbenzène avec le 1-méthylpropylbenzène (pic 10). Les conditions de séparation sont les suivantes:

- * Gaz vecteur : Hélium
- * Pression : 2 bars
- * T° injecteur: 170° C
- * T° détecteur : 160°
- * T° ligne de transfert : 150°C

* Programmation de la T° de la colonne : démarrage à 20° C pendant 5 minutes, chauffage 5° C/minute jusqu'à 35°C, chauffage 3° C/minute jusqu'à 120°C, chauffage 10° C/minute jusqu'à 200°C, maintien à 200°C pendant 20 minutes.

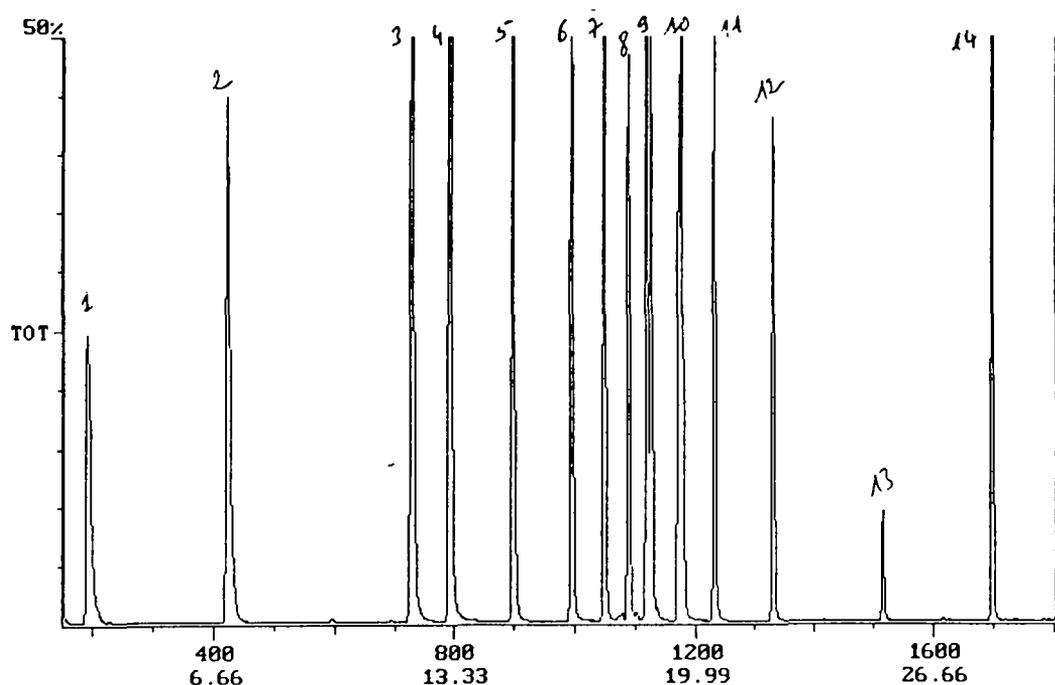


Figure 4 : Séparation du mélange d'hydrocarbures aromatiques sur la colonne capillaire DB5

7.3. Chromatographie en phase gazeuse mobile

Il est souvent difficile de localiser et de séquencer exactement les pollutions et d'en faire une analyse qualitative et quantitative à moins de faire plusieurs prélèvements par site, et ce, à des temps différents. La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse très sensible et très sélective de substances organiques qui ne pouvait jusqu'à présent être appliquée qu'en laboratoire. La Société BRUKER a conçu un spectromètre de masse mobile (25, 26), embarqué dans un véhicule et capable de ce fait de faire des analyses performantes sur sites. Actuellement nous sommes la seule équipe de recherche à disposer d'un tel appareil en France dont les originalités et les avantages sont les suivants :

* La disponibilité immédiate des résultats d'analyse. Il n'y a plus de perte de temps due au transport des échantillons vers les laboratoires. En cas d'incident, dans le cas où l'on est à côté du phénomène recherché ou encore mauvaise sensibilité, les décisions entre autres d'évacuation, de changement d'endroit (cas des sols), d'attente d'un nouveau cycle (mesures à l'émission), de changement de temps de piégeage, peuvent être prises rapidement.

* L'économie de temps et d'argent lors des opérations de repérage des polluants et de prélèvements des échantillons. La nature et l'étendue d'une pollution sont déterminées plus rapidement et à moindre coût.

* La suppression du changement de composition chimique et de problèmes de conservation durant le transport et le stockage des échantillons.

* Le contrôle en temps réel sur site, ce qui permet de modifier en permanence le planning de prélèvements et d'analyses au fur et à mesure de l'obtention des résultats afin de mieux se calquer sur un procédé d'une industrie quelconque.

7.3.1. Présentation

Le spectromètre de masse mobile de chez BRUKER a été développé pour l'analyse sur site de polluants organiques à l'état de trace. Ses multiples possibilités sont dues à sa conception unique étudiée spécialement pour les mesures sur le terrain.

L'EM 640 est capable de doser les composés gazeux aussi bien que les échantillons liquides ou solides (27) grâce à son concept modulaire IMPACT (Integrated Modular Portable Accessories Concept) : en jouant sur les systèmes d'introduction, de préconcentration et d'extraction mis à notre disposition. On peut atteindre les faibles concentrations de composés dans différents types de matrices.

7.3.2. Descriptif technique

Le système de vide permet de maintenir un vide permanent même si la pompe est à l'arrêt, ainsi le temps nécessaire pour être opérationnel à l'arrivée sur site est considérablement réduit par rapport à un GC/MS de paillasse. Une vanne est automatiquement fermée quand l'appareil est éteint ou lors d'une baisse de tension, le vide est donc maintenu dans le système. Celui-ci est assuré grâce à une « pompe ionique » plus appropriée pour un spectromètre de masse de terrain (parce qu'elle ne contient pas de partie mobile).

Une autre particularité de l'EM 640 est son système d'introduction membranaire : interface spéciale entre l'injecteur et le quadropole le protégeant ainsi des pollutions. Après volatilisation dans l'injecteur, les gaz entrent dans la source en passant au travers d'une membrane semi-perméable en polymère à base de polysiloxane. L'utilisation de cette matière hydrophobe permet aux composés organiques volatils de migrer au travers de la membrane à une vitesse beaucoup plus grande que celle de l'eau permettant ainsi l'élimination sélective de l'eau et partielle de principaux constituants de l'air comme l'azote (28, 29, 30 et 31).

L'analyseur de masse est un quadrupole monobloc. Les ions arrivent ensuite sur un détecteur haute ou faible concentration selon l'échantillon ce qui assure leur longévité et une grande dynamique (émission ou environnement) (figure 5).

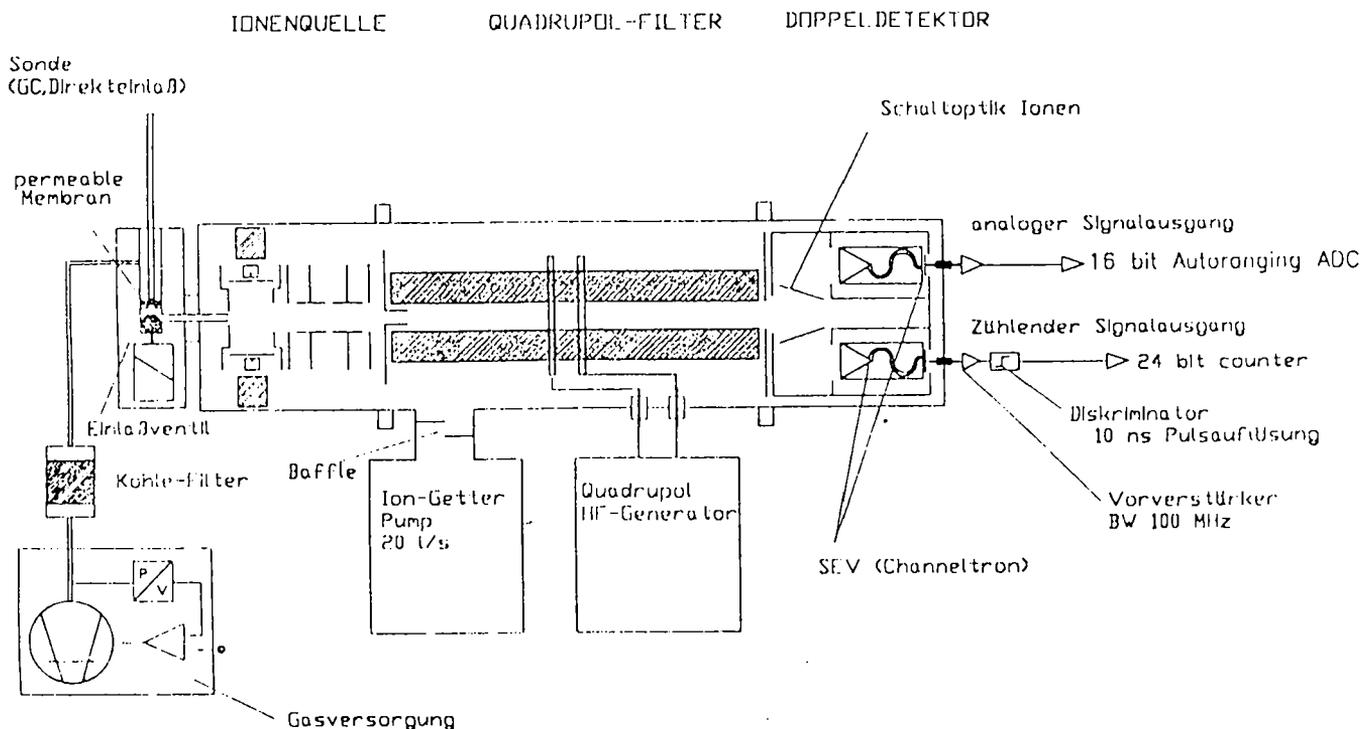


Figure 5 : Quadrupole avec un détecteur haute et faible concentration

Le module alimentation en gaz vecteur - air ambiant avec filtre de charbon actif et pompe - permet d'utiliser l'air ambiant filtré comme gaz vecteur. Cette particularité permet de réduire considérablement la logistique nécessaire, dans le camion, lors de campagnes de mesures. On peut également utiliser l'azote C comme gaz vecteur sur sites très pollués afin d'éviter toute interférence générée par l'air alentour.

7.3.3. La séparation chromatographique

Dans un premier temps, elle était assurée à l'aide du module GC 20, chromatographe en phase gazeuse avec la colonne capillaire DB5 de longueur de 20 m. Ensuite, pour l'amélioration de la séparation chromatographique, un module GC 25 avec une colonne capillaire DB5 a été utilisé pour assurer une série d'expériences en vue de l'optimisation de la résolution chromatographique. Puis pour des raisons annexes de manipulations successives et rapides lors des interventions sur sites, le module GC 12,5 m a été remplacé pour la suite des analyses.

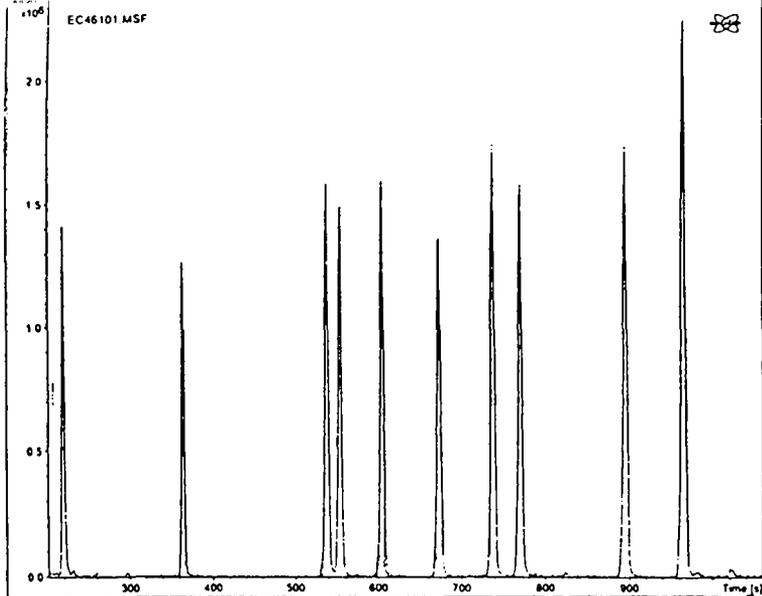
Les colonnes capillaires décrites dans le tableau V sont celles qui ont servi dans les essais compromis d'optimisation de la séparation chromatographique et d'analyse sur sites.

Colonne	Matériau	Type	Longueur (m)	Diamètre (mm)	Epaisseur du film (μm)
DB5	Silice fondue	Wcot	25	0.32	0,25
DB5	Silice fondue	Wcot	20	0.32	0,25
DB5	Silice fondue	Wcot	12,5	0.32	0,25
Poraplot Q	Silice fondue	Plot	24,3	0.32	10

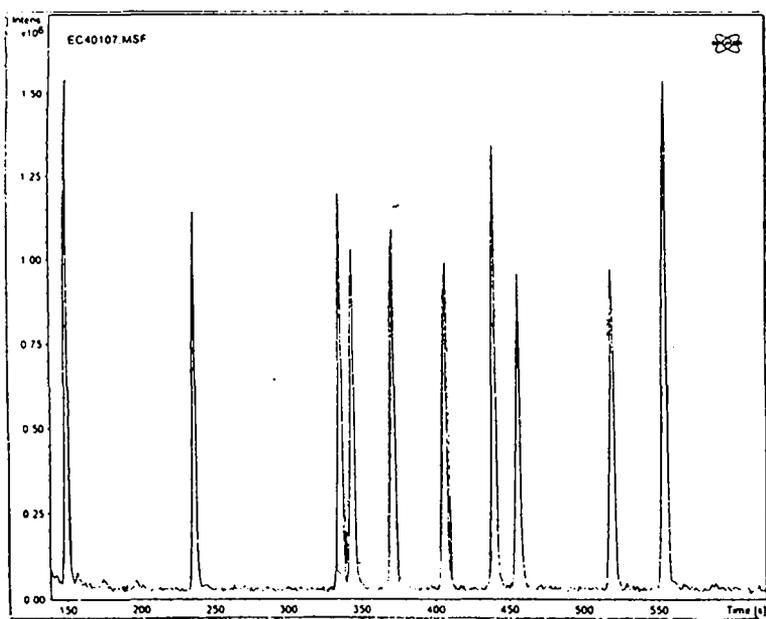
Tableau V : Caractéristiques des colonnes capillaires utilisées en GC/MS mobile

La figure 6 montre la séparation chromatographique obtenue avec les trois colonnes DB5 de longueurs 25, 20 et 12,5 m. Un mélange aromatique constitué de 10 composés est injecté en gardant les mêmes conditions d'analyse dans les trois cas. Le chromatogramme réalisé avec la colonne de 25 m est le mieux résolu en particulier pour les composés 3, 4, 7 et 8. La durée de l'analyse est de 17 minutes. La résolution et la séparation sont pratiquement identiques et satisfaisantes pour les chromatogrammes effectués avec les colonnes de 20 m et de 12,5 m. Les durées d'analyse sont respectivement égales à 10 minutes et 12 minutes. Normalement l'analyse devrait être plus courte avec la colonne de 12,5 m mais la pression du gaz vecteur était égale à 0,3 bar, alors qu'avec la colonne de 20 m la pression est de 0,6 bar.

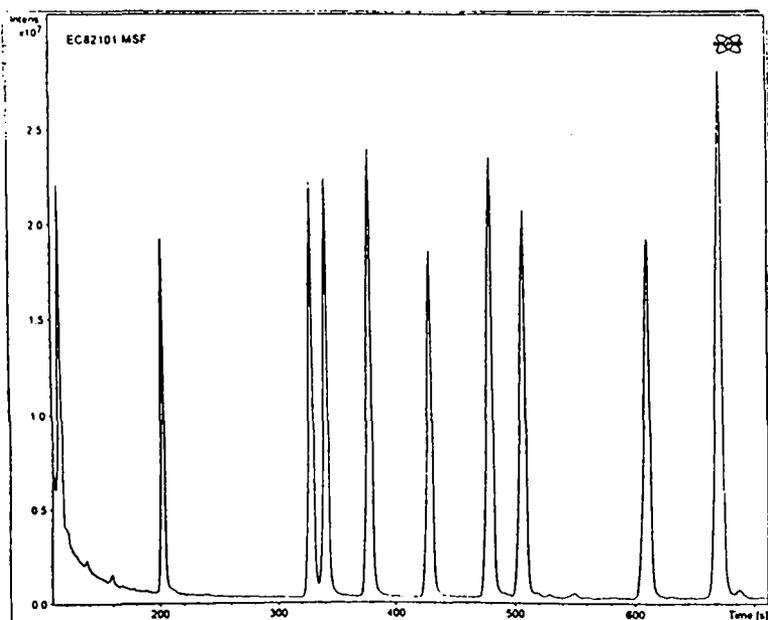
En conclusion, la colonne de 12,5 m permet d'avoir un compromis entre la résolution et le gain du temps lors d'analyse sur sites.



DB5 25 m



DB5 20 m



DB5 12 m

Figure 6 : Chromatogrammes résolus avec des colonnes capillaires DB5 de longueurs 25, 20 et 12,5 m

La résolution d'un mélange synthétique (tableau VI) que nous avons préparé au laboratoire a été testée avec la colonne capillaire DB5 de longueur de 20 m et nous avons obtenu une résolution satisfaisante.

Composés du mélange	N° pic	Tr secondes	Ions caractéristiques	Observations
1) n - pentane	1	76	72, 43	
2) n - hexane	2	112	86, 57	Coélué
3) méthyléthylcétone	2	116	43, 72	Coélué
4) chloroforme	3	124	84, 124	
5) benzène	4	153	78	
6) 2,2,4- triméthylpentane	5	173	99, 57	Coélué
7) 1 - heptène	5	176		Coélué
8) n - heptane	6	183	100, 43	
9) 2,4,4- triméthylpentène-1	7	195	57, 41, 55	
10) méthylisobutylcétone	8	228	43, 58, 100	
11) toluène	9	250	91	
12) 1 - octène	10	270	43, 55, 70	
13) n - octane	11	280	114, 43	
14) furfural	12	330	96, 95, 39	
15) éthylbenzène	13	355	91	
16) m - xylène	14	365	91	
17) 1 - nonène	15	385	43, 56, 70	Coélué
18) o - xylène	16	395	91	Coélué
19) n - nonane	16	398	128, 43	Coélué
20) cumène	17	425	105	
21) propylbenzène	18	455	91	
22) mésitylène	19	475	105	
23) n - décane	20	500	43, 57, 71	
24) p - cymène	21	535	119	
25) butylbenzène	22	570	91	
26) n - dodécane	23	710	43, 57, 71	

Tableau VI : Composition du mélange étudié et temps de rétention des composés

Les composés du mélange sont présentés par le chromatogramme de la figure 7, certains produits sont coélués. Le méthyléthylcétone et le chloroforme sont présentés par le pic 3 ; le 2,2,4-triméthylpentane et le 1-heptène par le pic 5. Il en est de même pour le 1-nonène, l'o-xylène et le nonane confondus dans le pic 15 et 16.

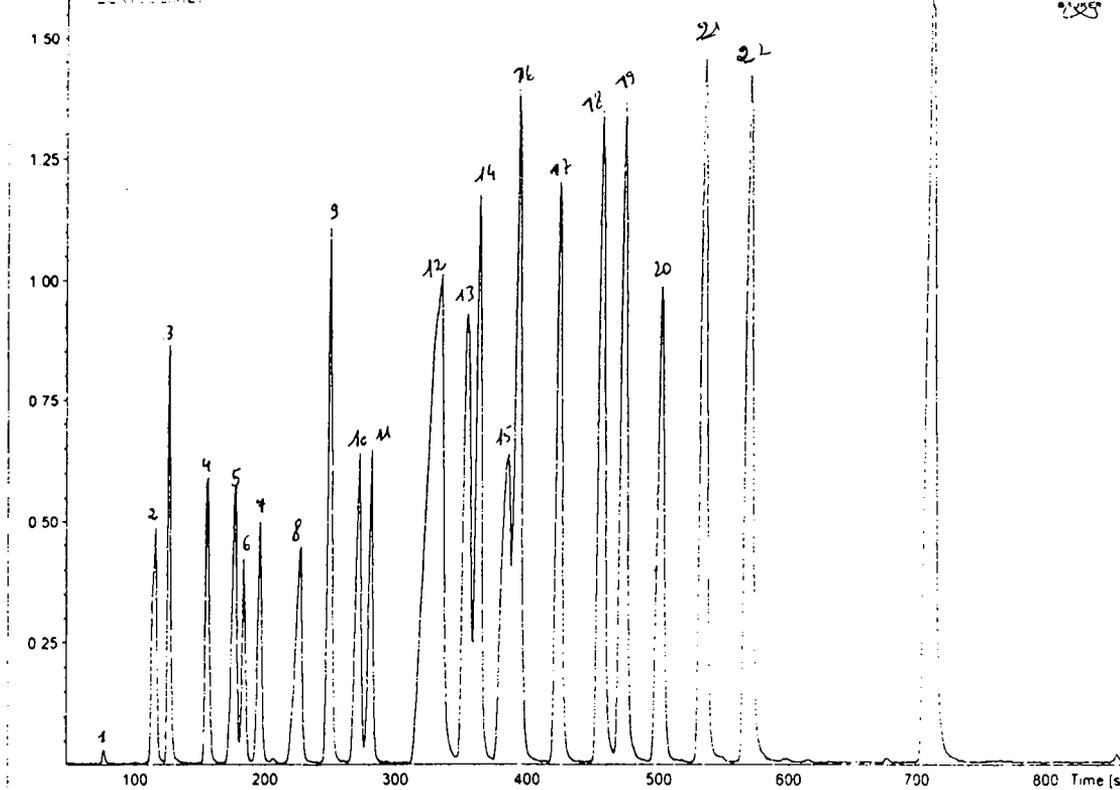


Figure 7 : Séparation chromatographique d'un mélange d'hydrocarbures avec la colonne capillaire DB5 de longueur de 20 m

Deux modules GC interchangeables avec différentes colonnes et de longueurs différentes sont mis à notre disposition. Le passage de l'un à l'autre s'effectue en quelques secondes sur le terrain si l'on veut changer d'analyse (Figure 8). En fin de chaîne analytique, l'acquisition et le traitement de données sont assurés par un ordinateur portable avec système d'exploitation OS2 conçu pour l'enregistrement, l'identification à partir de la bibliothèque des spectres NIST et la quantification.

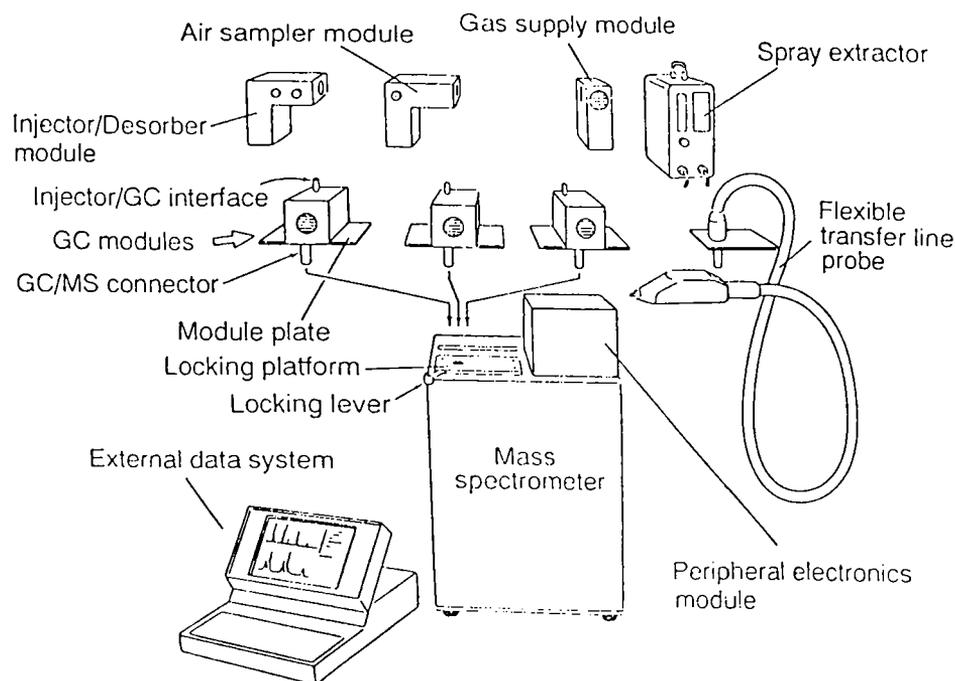


Figure 8 : GC/MS mobile avec un changement rapide des modules GC

7.3.4. Analyse rapide de l'air

Dans le cas de mélanges très complexes ou avec des concentrations faibles, l'air, ambiant ou à l'émission, est analysé de la façon suivante : on augmente la concentration en composés organiques volatils en les adsorbant sur un piège du type tenax ou charbon actif.

L'air à analyser est prélevé durant 1 à 10 minutes à l'aide d'une petite pompe portative d'un débit de l'ordre de 50 à 300 ml/min, en fonction des temps de perçage définis plus loin. Ce système léger permet le prélèvement d'échantillons dans des endroits difficiles d'accès (à la source, sur les cheminées par exemple). Le piège est ensuite introduit dans le module de désorption. Les composés sont désorbés thermiquement et entraînés par le gaz vecteur vers la colonne capillaire pour la séparation.

7.3.5. Performances du spectromètre mobile

Les performances de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse mobile ont été testées aussi bien au laboratoire que sur sites.

7.3.5.1. Les essais au laboratoire

Les essais au laboratoire ont servi à nous rassurer sur les spécifications et performances de l'EM 640 en particulier sur :

- * sa sensibilité,
- * son système d'introduction membranaire (spécificité et sélectivité uniquement à l'eau), point totalement nouveau pour nous. Cela demande la vérification des phénomènes engendrés :
 - pertes éventuelles de COV à ce niveau,
 - problèmes d'encrassement et d'augmentation du bruit chimique
- * l'utilisation de l'air ambiant filtré ou de l'azote comme gaz vecteur, ce qui demande l'établissement de :
 - la comparaison avec l'utilisation d'azote,
 - l'étude des limites et interférences que cela entraîne quant aux dosages des molécules à faibles poids moléculaires.

- * le fait qu'il ne permette pas la refocalisation à froid après désorption de la cartouche en mode (désorption thermique directe dans le module GC), ceci pouvant éventuellement entraîner l'élargissement des pics.

7.3.5.2. Les essais sur le terrain

Les essais sur le terrain avaient pour but la vérification des points suivants :

- * le temps nécessaire pour être opérationnel et surtout la durée de stabilisation du spectromètre mobile ainsi que le temps de chauffe et conditionnement de la colonne.
- * les contaminations éventuelles de l'air ambiant si nous travaillons avec l'air filtré comme gaz vecteur,
- * les effets éventuels des mises sur arrêts fréquents du matériel.

a) La durée de stabilisation du spectromètre

Nous avons déjà vu que le système de vide de cet appareil permet de maintenir un vide permanent même si la pompe est à l'arrêt. Une vanne est automatiquement fermée lorsque l'appareil est éteint. Le vide est donc maintenu grâce à une pompe ionique. Tout au long de nos mesures sur sites, nous avons effectivement constaté que le temps de stabilisation du spectromètre ainsi que le temps de chauffe et de conditionnement de la colonne sont réduits. Une surveillance de plus près du phénomène nous a permis de constater qu'il faut quand même quelques heures pour stabiliser les divers paramètres du spectromètre.

b) L'utilisation de l'air ambiant

Le module alimentation en gaz vecteur avec un filtre de charbon actif et une pompe assure la purification de l'air ambiant utilisé ensuite comme gaz vecteur. Pendant les campagnes de mesures en atmosphère polluée nous avons remarqué que l'utilisation répétitive de l'air ambiant engendre des problèmes d'encrassement de la pompe du gaz vecteur et une fluctuation de la pression du gaz vecteur conduisant ainsi à un mauvais fonctionnement de l'appareil.

Toutefois nous ne mettons pas en évidence des problèmes de contamination dus à l'utilisation de l'air ambiant filtré comme gaz vecteur. Nous avons pu le vérifier grâce à un étalon que nous injectons régulièrement et dont le chromatogramme correspondant ne contient aucune trace suspecte.

Au laboratoire nous utilisons l'air ambiant filtré comme gaz vecteur et nous avons obtenu des résultats satisfaisants par comparaison à l'utilisation de l'azote C. Le bruit de fond est un peu plus important avec l'air ambiant qu'avec l'azote, mais ceci n'affecte en rien l'identification et la quantification des COV grâce aux ions caractéristiques (figure 9).

En atmosphère très polluée, nous pouvons également utiliser l'azote C comme gaz vecteur.

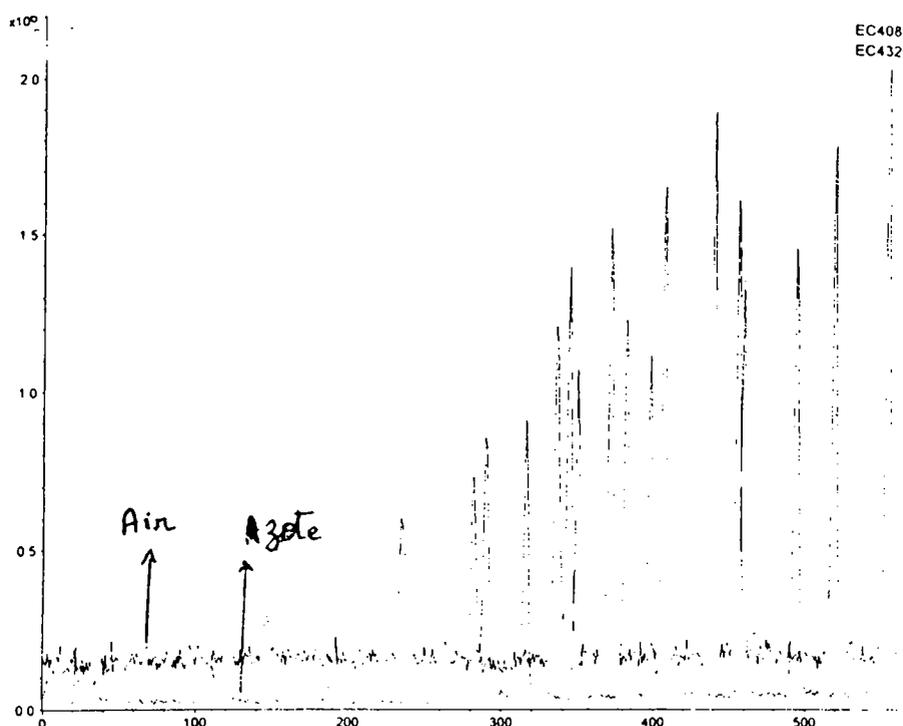


Figure 9 : Comparaison du bruit de fond obtenu par l'utilisation de l'air ambiant et de l'azote C comme gaz vecteurs.

c) Les effets des arrêts fréquents

La conception mobile de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse amène à des mises en arrêt fréquents de l'appareil. Pour optimiser la réponse du détecteur, nous avons suivi la variation de la réponse du spectromètre en fonction du temps sur un mélange étalon aromatique contenant dix composés. Celui-ci est injecté en opérant à chaque fois dans les mêmes conditions d'analyse. Le tableau VII représente les numéros et les dates des injections, les mises en arrêts de l'appareil, la calibration de l'échelle de masse et des paramètres de la source d'ionisation (tunes), les numéros et l'état de mélanges ayant servi à cette étude (frais ou vieilli)

injection	Date d'injection	Débranchement	Tune	N°mélange	Etat du mélange
1	12 - 10 - 1995	Non	Oui	1	Frais
2	11 - 01 - 1996	Non	Oui	1	Vieilli
3	22 - 01 - 1996	Non	Oui	1	Vieilli
4	22 - 01 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
5	08 - 02 - 1996	Non	Oui	1	Vieilli
6	09 - 02 - 1996	Oui	Non	1	Vieilli
7	09 - 02 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
8	12 - 02 - 1996	Oui	Non	1	Vieilli
9	12 - 02 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
10	13 - 02 - 1996	Oui	Non	1	Vieilli
11	13 - 02 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
12	13 - 02 - 1996	Non	Oui	1	Vieilli
13	14 - 02 - 1996	Non	Oui	1	Vieilli
14	15 - 02 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
15	15 - 02 - 1996	Non	Non	1	Vieilli
16	16 - 02 - 1996	Non	Oui	2	Frais
17	01 - 03 - 1996	Oui	Oui	2	Vieilli
18	04 - 03 - 1996	Non	Oui	2	Vieilli
19	19 - 03 - 1996	Oui	Oui	2	Vieilli
20	21 - 03 - 1996	Non	Oui	3	Frais

Tableau VII: Récapitulatif des injections effectuées pour l'étude des effets de mise hors tension du spectromètre mobile

La figure 10 montre la variation de la réponse du détecteur en fonction du nombre d'injections décrites dans le tableau VII. Nous avons reporté sur l'axe des abscisses les n° des injections et sur l'axe des ordonnées le courant ionique total correspondant. En vue des résultats obtenus nous pouvons conclure les points suivants :

- Le vieillissement du mélange entraîne l'enrichissement de la concentration des composés suite à l'évaporation du solvant de dilution. Nous avons pu le constater par l'augmentation du courant ionique total des injections du mélange 1 et 2 en fonction du temps.

- Le tune a une influence importante sur la réponse du détecteur. Nous avons remarqué une chute de l'intensité du signal au fur et à mesure de l'éloignement d'un tune.

- Les mises hors tension de l'appareil affectent la réponse du détecteur. Les débranchements successives entre le 9 et le 13 février ont

montré la diminution de l'intensité du signal obtenu. Pour remédier à cela nous effectuons systématiquement un tune après chaque arrêt de l'appareil.

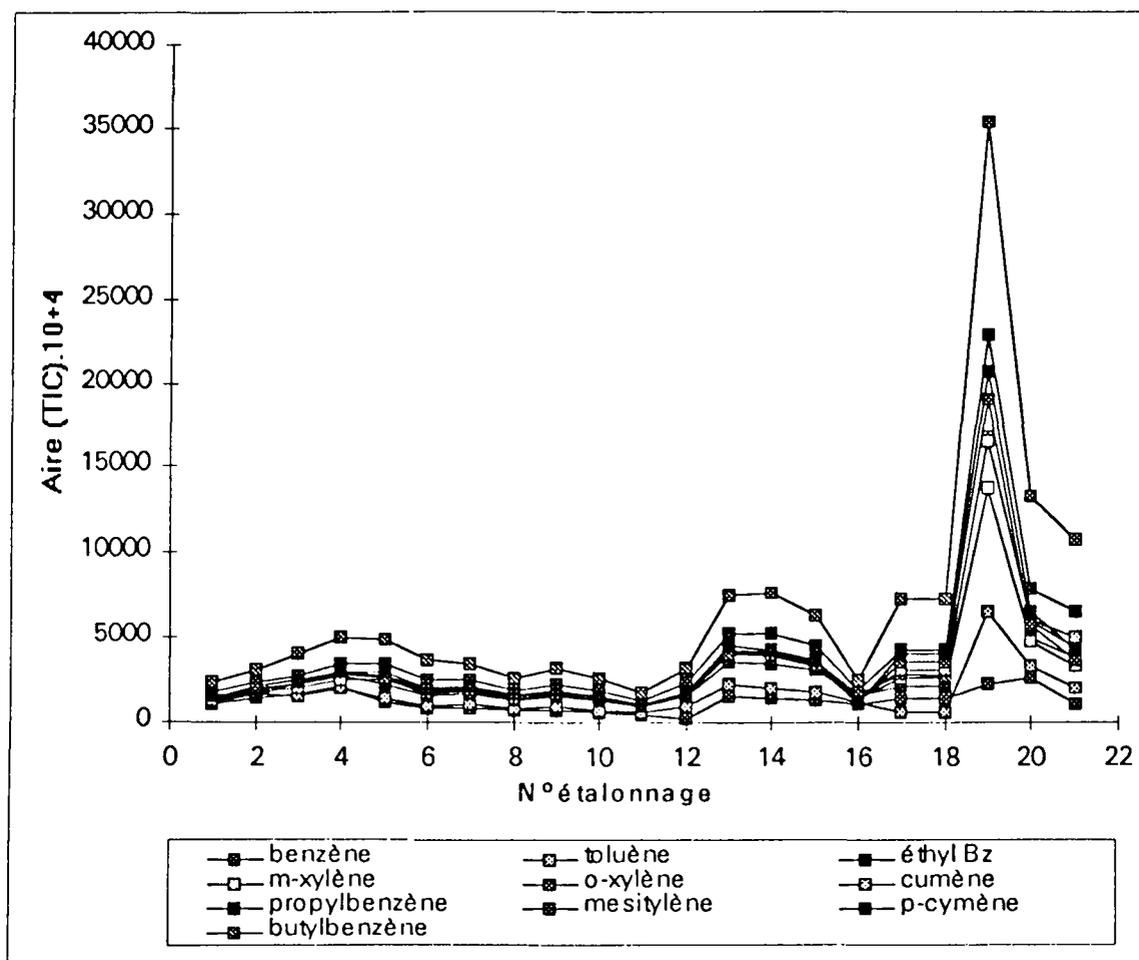


Figure 10 : Variation de la réponse du détecteur en fonction du nombre d'injections et du temps

Les variations de l'intensité du signal sont aussi liées à d'autres paramètres tels que la température de démarrage de l'analyse (GC température) et de la pression du spectromètre (Vaccum). Nous avons surveillé ce phénomène de plus près par des injections régulières d'un étalon et nous avons noté des variations du signal obtenu à chaque injection.

Nous avons reporté les numéros des injections sur l'axe des x. Les valeurs expérimentales des intensités, de la température et de la pression sont calculées par rapport à une référence et reportées sur l'axe des y (figure 11). La chute de la pression du spectromètre est liée à la chute de la température de démarrage de l'analyse, paramètres que nous ne pouvons pas maîtriser. Nous avons remarqué que ces deux facteurs influencent directement l'intensité du signal qui diminue comme c'est le cas de l'injection n°6. Pour palier en partie à cela, la température de démarrage de l'analyse doit être constante pendant quelques minutes afin d'assurer une stabilisation de la température, et permettre de poursuivre normalement la programmation et le chauffage. Une deuxième

conséquence des facteurs déjà cités est la variation du temps de rétention des composés. Ceci rend plus difficile l'étalonnage et la quantification des COV.

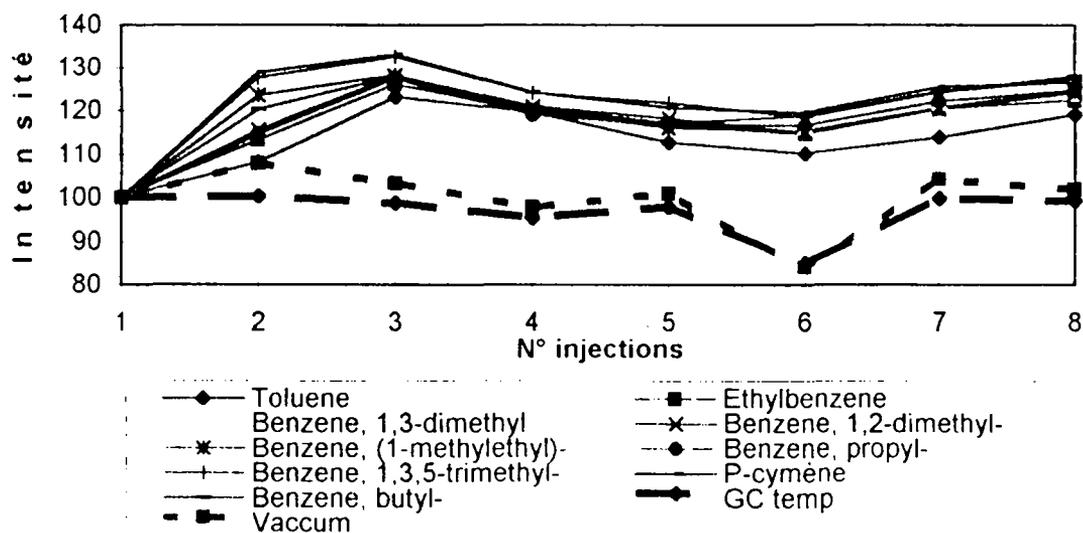


Figure 11 : Variation de l'intensité du signal avec la pression du spectromètre et la température de démarrage de l'analyse.

8. Couplage chromatographie - spectrométrie de masse

Cette technique associe le grand pouvoir séparateur de la chromatographie en phase gazeuse au pouvoir d'identification de la spectrométrie de masse. Elle permet d'obtenir d'une part un chromatogramme classique grâce à l'enregistrement d'un courant ionique total, d'autre part un spectre de masse complet pour chacun des pics à identifier. Le détecteur chromatographique idéal devrait avoir les qualités suivantes :

- ne pas altérer la résolution chromatographique, c'est-à-dire ne pas provoquer dans le détecteur le mélange de substances qui étaient séparées avant la détection.
- avoir la sensibilité la plus élevée possible.
- détecter toutes les substances.
- fournir le plus d'informations structurales possibles, à la limite permettre l'identification certaine de tous les composés.
- donner un signal proportionnel au nombre de moles.
- être reproductible.
- permettre la déconvolution des pics chromatographiques, c'est-à-dire la décomposition de pics non résolus.

Dans le cadre de ce travail, c'est ce type de couplage qui a été utilisé aussi bien au laboratoire que sur sites. Signalons que le problème du couplage est dû au fait qu'un spectromètre de masse n'admet généralement qu'une pression très faible dans sa chambre d'ionisation, en particulier dans le cas d'un spectromètre à impact électronique, alors qu'il sort un flux relativement important de gaz porteur de la colonne. Si l'on introduit celui-ci directement dans le spectromètre, on va atteindre des pressions trop élevées. Habituellement, le niveau de vide dans la chambre d'ionisation doit être de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} torr. Ce vide peut être maintenu par l'utilisation des colonnes capillaires ayant un débit de l'ordre de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Rappelons les grandes lignes du fonctionnement de cette technique (Figure 12) :

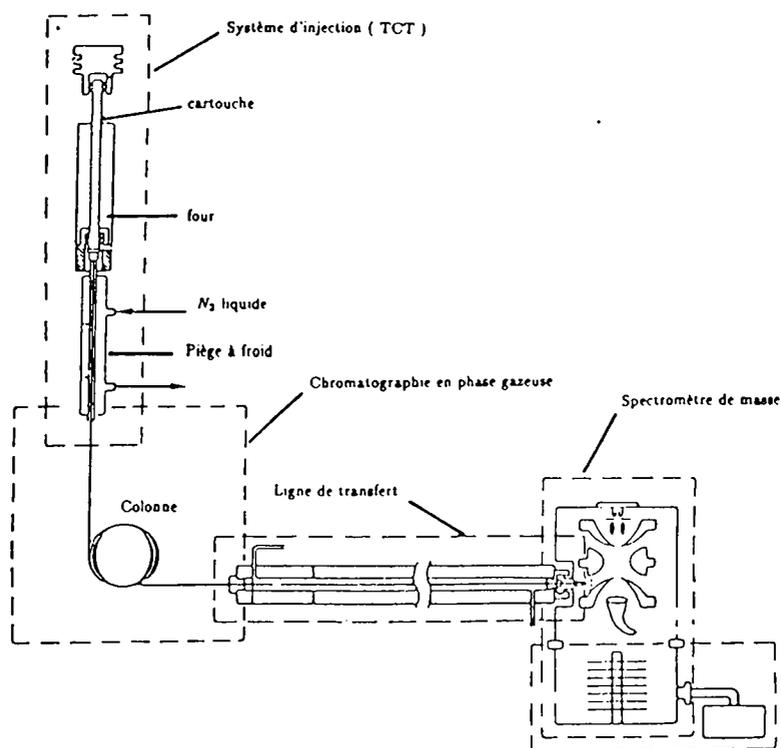
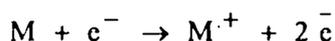


Figure 12: Chaîne de mesure pour l'analyse des COV

9. Identification des COV par la spectrométrie de masse

9.1. Principe

Parmi les méthodes analytiques, la spectrométrie de masse occupe une place privilégiée grâce à ses caractéristiques : sensibilité et limite de détection inégalées et variétés de ses applications. Elle consiste, lors de l'analyse des substances organiques, à produire en phase gazeuse des ions de cette substance, par exemple par impact électronique :



Les ions positifs formés sont alors séparés selon le rapport de leur masse à leur charge (m/z) et détectés par un multiplicateur d'électrons. Les signaux électriques obtenus pour chaque sorte d'ions sont traités par un logiciel pour donner le spectre de masse de la molécule analysée.

9.2. La source à impact électronique

Les sources sont destinées à ioniser les substances à analyser dans le spectromètre. Dans le cadre de cette étude, nous exploiterons la source à impact électronique utilisée pour l'analyse des hydrocarbures.

C'est la source la plus courante en spectrométrie de masse organique. Elle est constituée d'un filament de rhénium chauffé qui émet les électrons. Ceux-ci sont accélérés par un potentiel vers une anode et entrent en collision avec les molécules gazeuses de la source (figure 13) où elles sont fragmentées en ions positifs caractéristiques de la molécule. Les fragments sont soumis à un champ électrique de fréquence 1,1 MHz par l'intermédiaire de plusieurs électrodes aux formes bien définies. La trajectoire des fragments est alors stabilisée sous la forme d'un huit dans la zone du champ électrique dans le cas d'une trappe ionique.

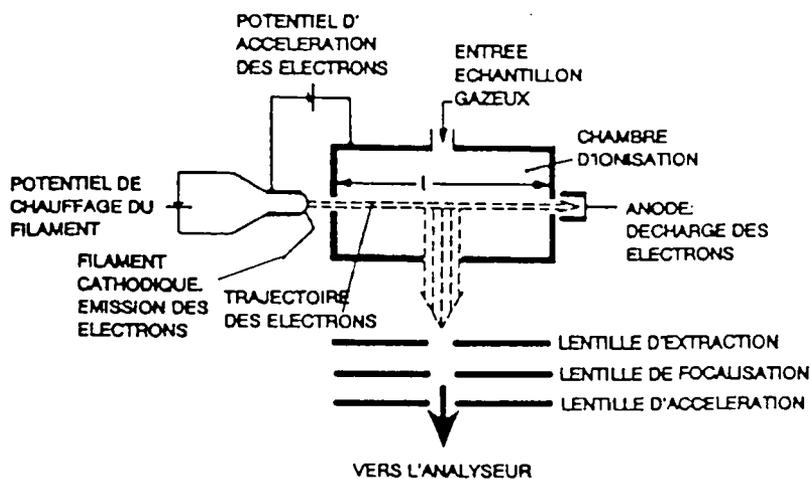


Figure 13 : Schéma d'une source par impact électronique.

Lors de l'impact électronique, le nombre d'ions produits, à pression constante de l'échantillon, suit une courbe typique lorsque l'on fait varier le potentiel d'accélération des électrons, ou leur énergie cinétique. En moyenne, à 70 eV, on produit dans les conditions habituelles de pression des spectromètres un ion par mille molécules entrant dans la source.

9.3. Les analyseurs

Après avoir produit les ions, il faut les séparer selon leur masse, qu'il faudra simultanément déterminer. Nous détaillerons les analyseurs très courants

en GC/MS tels que les analyseurs quadripolaires et le quadripôle ion trap ou quistor. Dans le premier cas, les chambres d'ionisation et de séparation sont distinctes. Dans le second, l'ionisation et la séparation s'effectuent dans le même espace : la trappe ionique. Désormais des modèles de trappe ionique contenant deux espaces différents pour l'ionisation et la séparation sont commercialisés.

La spectrométrie de masse quadripolaire permet d'atteindre une grande précision sur la détermination des masses atomiques. Au laboratoire les spectromètres quadripolaire et à piégeage d'ions enregistrent la masse entière des ions en u.m.a. unitaires. Signalons les trois qualités d'un analyseur qui sont : la limite en masse, la résolution et la transmission (réponse du détecteur).

9.3.1. Analyseurs quadripolaires

Le quadripôle est un des appareils utilisant la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon leur rapport m/z . Il est constitué de quatre barres ayant une section hyperbolique (figure 14).

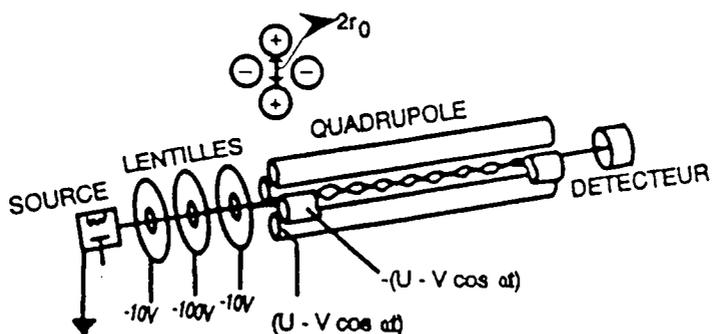


Figure 14 : Appareil à quadripôles comportant la source, les lentilles de focalisation, les barres cylindriques du quadripôle et le détecteur.

Un ion positif non intéressant, pénétrant entre les barres, sera attiré vers une barre négative. Seuls les ions de masse déterminée traversent les barres.

9.3.2. Le quadripôle ion trap ou Quistor - Quadripôle ion store

9.3.2.1. Principe général

Paul et Steinwedel, dont le premier est l'inventeur de l'analyseur à quadripôle, ont décrit en 1960 un « ion trap ».

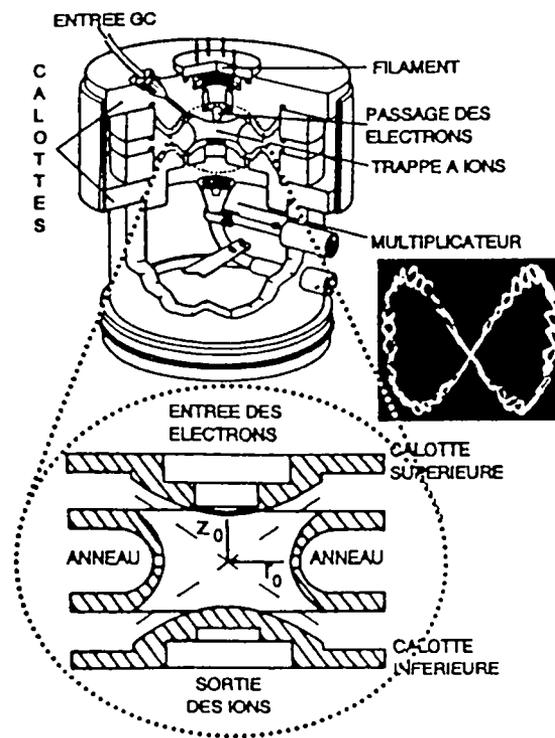


Figure 15 : Description d'un Ion Trap

Il est constitué d'une électrode circulaire en forme de diabolos, couverte de deux calottes sphériques (figure 15). Conceptuellement, on peut voir l'ion trap comme un quadripôle circulaire, dont la barre intérieure est réduite à un point fictif, la barre extérieure est devenue un cercle et les deux barres supérieure et inférieure une calotte.

La superposition de tensions continues et alternatives permet d'obtenir une sorte de "quadripôle à trois dimensions" dans lesquels les ions sont gardés captifs "trappés" sur une trajectoire formant une sorte de huit à trois dimensions (figure 15). Ces inventeurs ont proposé l'utilisation de cet ion trap comme spectromètre en faisant appel à la détection par des fréquences de résonance.

Comme dans les appareils à quadripôle, on applique une tension Φ_0 , superposition d'une tension continue et d'une tension alternative, sur les calottes, et $-\Phi_0$ sur l'électrode circulaire. Dans ce cas-ci le champ résultant doit être considéré dans les trois dimensions.

Dans les appareils à quadripôle, on règle les potentiels de manière telle que les ions d'une masse déterminée seulement traversent les barres. Ici, le principe est différent. Les ions de différentes masses sont présents simultanément dans la trappe et on cherchera à les expulser en fonction de leur masse pour obtenir le spectre.

Des analyses mathématiques ont conduit à la détermination dans l'espace de zones de stabilité des ions de masses différentes. On peut ainsi déterminer les domaines dans lesquels les ions sont stables, donc ayant une trajectoire ne tombant jamais hors des dimensions de la trappe.

9.3.2.2. Ion trap detector

Des chercheurs de la société FINNIGAN ont breveté une variante de cette technique qui connaît actuellement un important développement commercial en tant que « détecteur » GC.

Cette technique (32).consiste à produire les ions directement dans la trappe par impact électronique. Il n'y a donc pas de source séparée. Les ions sont produits par un flux d'électrons de courte durée et piégés dans la trappe au moyen de radio-fréquences uniquement par un balayage du potentiel V_{RF} (amplitude de la radio-fréquence) ensuite, les ions sont expulsés de la trappe successivement d'après leurs masses croissantes. On remarquera qu'en sortant ainsi de la zone de stabilité, on arrive dans un domaine stable suivant r , mais instable suivant z . Les ions sont donc expulsés suivant l'axe z .

9.4. Les détecteurs multiplicateurs d'électrons

Le faisceau d'ions ayant traversé l'analyseur de masse, doit être détecté et transformé en signal utilisable. Le détecteur utilisé lors de ce travail est un multiplicateur d'électrons. Par définition, un multiplicateur d'électrons est un appareil qui multiplie un courant électronique en accélérant les électrons sur la surface d'une électrode : la collision donne un nombre d'électrons incidents. Les électrons secondaires sont accélérés vers une autre électrode, ou une autre partie de la même électrode, qui émet à son tour des électrons secondaires continuant le processus.

Les détecteurs multiplicateurs d'électrons (channeltron) sont des tubes de verre dopés au plomb en forme de corne, ayant de bonnes propriétés d'émission secondaires et une résistance électrique uniforme (figure 16). Une tension de courant appliquée entre les deux extrémités de ce tube va chuter tout au long de sa longueur. Toute particule heurtant la surface interne du détecteur provoque l'émission d'électrons. Ces derniers sont alors accélérés par le champ vers l'intérieur du tube, viennent à nouveau frapper la paroi et provoquent l'émission d'un plus grand nombre d'électrons secondaires. Le signal de sortie est détecté sur une plaque collectrice à la sortie du tube.

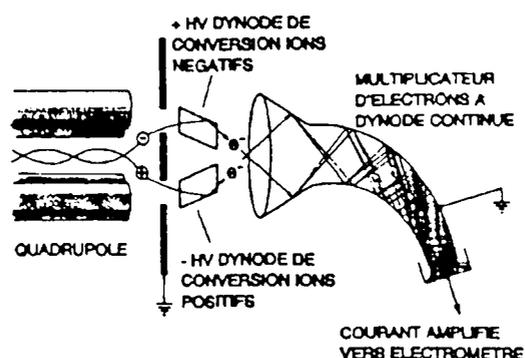


Figure 16 : Multiplicateur de type Channeltron

10. Quantifications des composés organiques volatils

10.1. But de la quantification

L'analyse quantitative par spectrométrie de masse consiste à corréliser les signaux transmis par le spectromètre à la quantité de substance présente au sein de l'échantillon. Plusieurs méthodes d'analyse quantitative par spectrométrie de masse ont été développées et un grand nombre d'applications utilisant ces méthodes ont été décrites (33).

Pour ce faire, nous allons définir trois critères importants : la spécificité, la sensibilité et la limite de détection. Nous définirons également un paramètre important pour la quantification des COV piégés sur cartouches qui est le volume de perçage.

10.1.1. Spécificité

L'analyse des hydrocarbures présents en zone urbaine et industrielle met en évidence un mélange particulièrement complexe. Devant l'utilité de spécifier les hydrocarbures nous sommes amenés à travailler sur un ion caractéristique et non plus sur le courant ionique total.

La spécificité de l'analyse quantitative par spectrométrie de masse dépend certainement de la manière avec laquelle le spectromètre est utilisé mais aussi de l'exploitation du signal utilisé lors de la corrélation (34).

Dans le cas des pics chromatographiques bien résolus, le courant ionique total est utilisé comme signal pour déterminer la concentration du composé étudié qui n'interfère pas avec d'autres substances (cas des substances pures).

Dans le cas des produits coélués, il est nécessaire d'utiliser comme signal un ou plusieurs ions spécifiques de la molécule analysée. Par exemple, le styrène et l'o-xylène sont mal résolus dans les conditions chromatographiques choisies. Pour optimiser leur quantification, nous travaillons sur les ions caractéristiques majoritaires pour chacun d'entre eux et qui sont respectivement les ions 104 et 91 (figure 17).

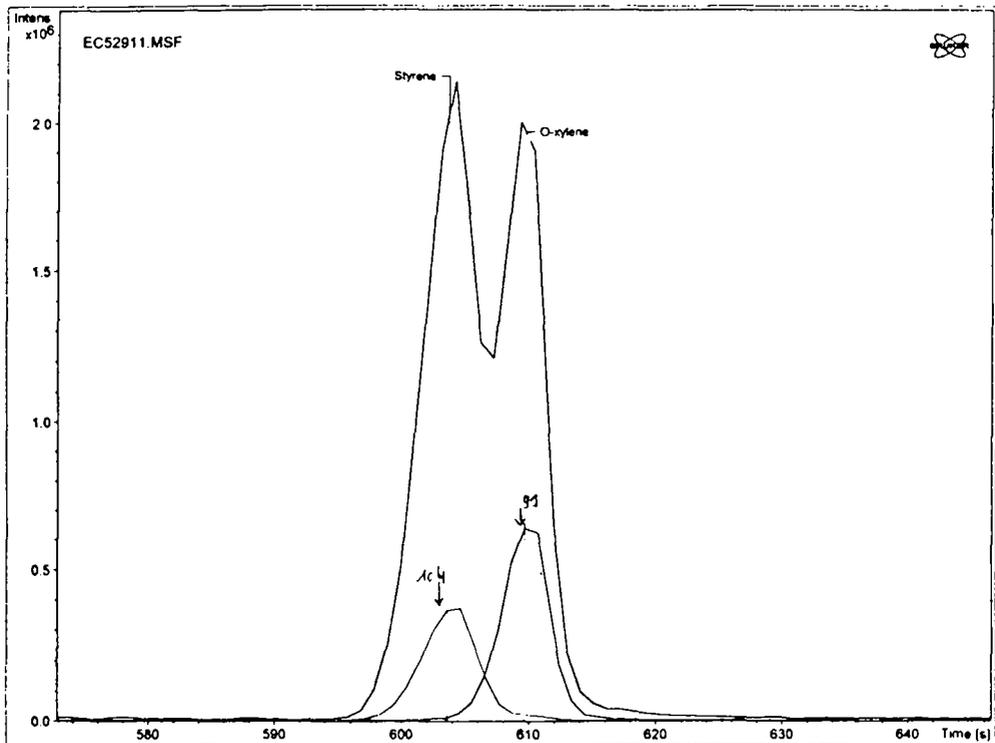


Figure 17 : Choix des ions caractéristiques respectifs 91 et 104 pour l'o-xylène et le styrène

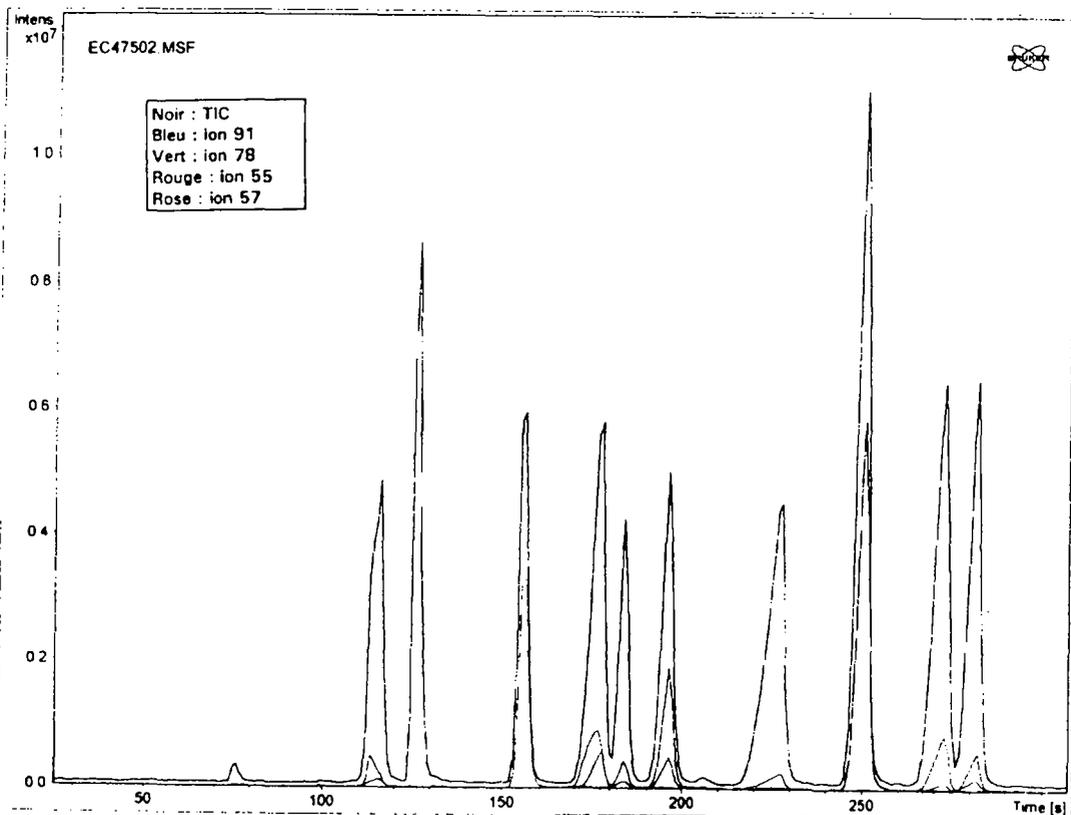


Figure 18 : Choix des ions caractéristiques lors d'analyses sur sites. Détermination de type de pollution

Dans la séparation d'un mélange synthétique de composés aromatiques, nous avons remarqué la coélution de l'o-xylène et du styrène. Dans ce cas-là, le choix des ions caractéristiques s'avère nécessaire pour leur quantification. Il est important de choisir ces ions parmi les ions ayant des valeurs de masses élevées.

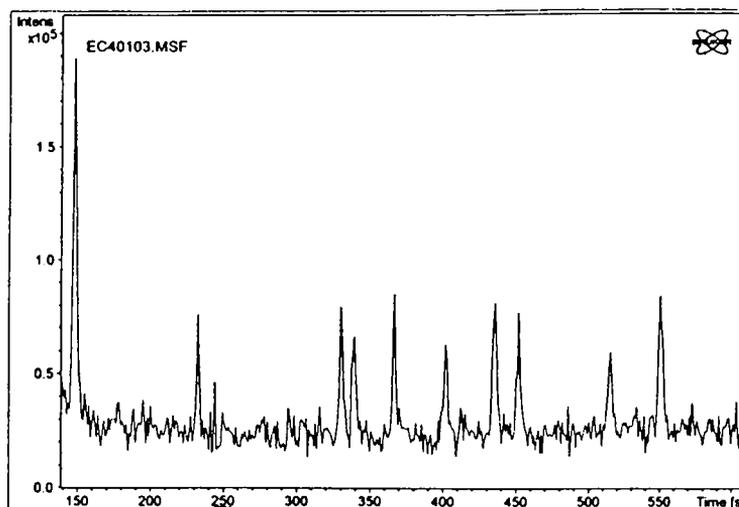
En effet, l'intensité d'un signal est fonction de son abondance ionique et de sa masse. Il est logique de prévoir que les pics intenses correspondant aux masses élevées sont plus caractéristiques de la molécule que n'importe quel ion de faible masse.

Enfin, le choix des ions caractéristiques, lors des analyses sur sites, nous permet d'avoir un aperçu rapide sur le type de produits (figure 18) (aromatiques, alcanes, alcènes ...), présents dans les effluents gazeux et d'étalonner ainsi le spectromètre en fonction des différentes familles d'hydrocarbures.

10.1.2. Sensibilité et limite de détection

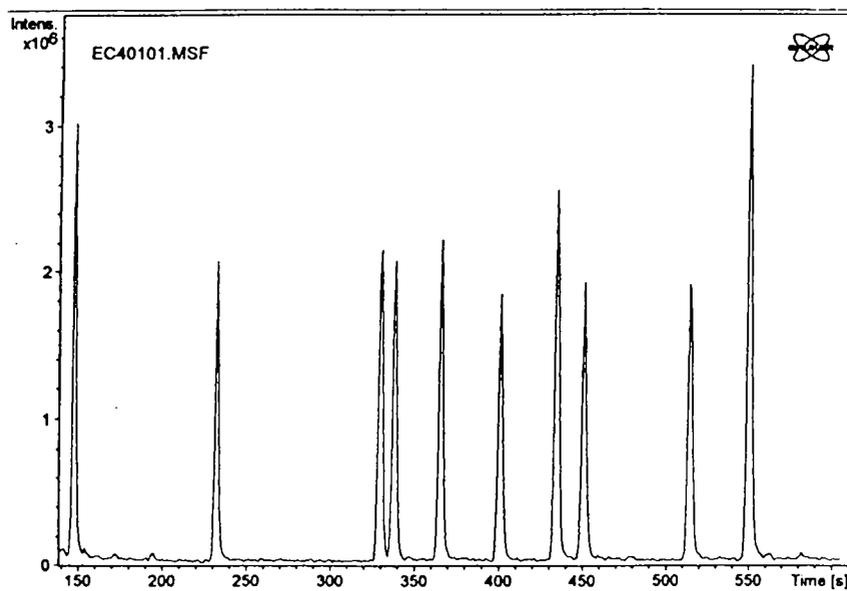
La sensibilité en spectrométrie de masse est définie de deux manières différentes selon que l'on parle d'analyse qualitative ou quantitative.

Dans le premier cas (figure 19), il s'agit de la quantité minimale d'un composé nécessaire pour aboutir à un spectre de masse interprétable (rapports ions caractéristiques/ions du bruit de fond).



Figures 19 : Analyse qualitative du Benzène

Dans le second cas (figure 20), il s'agit de la quantité minimale décelable pour un composé donnant un signal 3 fois plus important que le bruit de fond. La sensibilité quantitative est également appelée limite de détection et dépend en bonne partie de l'abondance de l'espèce ionique mesurée. Le but est donc de produire un signal aussi intense que possible.



Figures 20 : Analyse quantitative du Benzène

La durée d'intégration du signal est un facteur influençant la sensibilité. Plus l'intégration du signal est longue et plus il sera intense. Pour ce faire, il existe trois modes d'acquisition : le balayage (SCAN), la détection de ions sélectionnés (SIM) et la détection de réactions sélectionnées (SRM), cités dans l'ordre croissant de sensibilité.

Le balayage consiste à prendre des spectres complets entre deux masses extrêmes de façon répétée. C'est le mode utilisé pour obtenir le maximum de données. La détection d'ions sélectionnés consiste à régler l'analyseur de façon à focaliser sur le détecteur uniquement les ions ayant un rapport m/z bien défini. Cette méthode est nettement plus sensible que le balayage car la durée d'intégration est plus importante et permet un gain de sensibilité jusqu'à un facteur 1000.

La détection de réactions sélectionnées est une technique nécessitant la spectrométrie de masse en tandem ce qui permet de rendre la SIM plus sensible et plus sélective. Ce mode d'acquisition transmet les ions issus d'une réaction de fragmentation dans la zone de réaction choisie. Un gain de sensibilité de la SRM est mis en évidence par rapport à la SIM (34).

10.1.3. Volume de perçage

Tout support solide présente une affinité déterminée et limitée pour une substance donnée (35). Si on poursuit le pompage d'un air pollué, on peut constater qu'en aval du tube la concentration du polluant dans l'air passe de zéro à la valeur amont C_0 (figure 21), c'est ce qu'on appelle le volume de perçage.

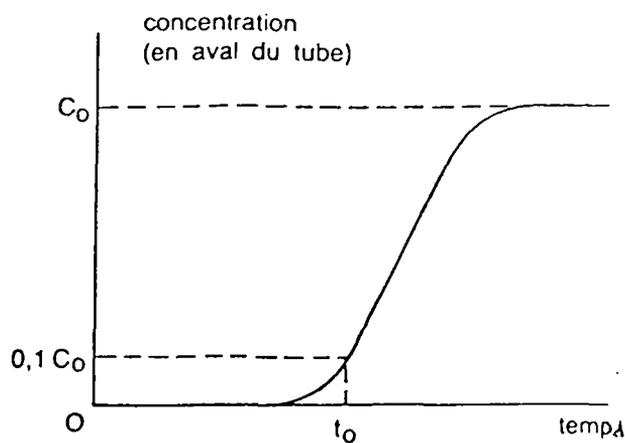


Figure 21 : Définition du volume de perçage

On admet conventionnellement que la capacité maximale de fixation du tube est atteinte au temps t_0 , moment où la concentration avale atteint $0,1 C_0$. Cette capacité dépend de divers paramètres et notamment :

- * de la concentration C_0 de polluant à piéger (plus elle est faible, plus la capacité de fixation maximale est faible),
- * de la nature du polluant (plus il est volatil, moins il est fixé),
- * de la présence éventuelle simultanée d'autres substances dont la fixation interfère,
- * de la température, du degré hygrométrique, du débit de prélèvement .

Ces considérations amènent à limiter le volume de prélèvement à moins d'une dizaine de litres afin de ne pas risquer la saturation du support choisi.

Nous projetons pour approcher cette définition de mettre pour cette étude deux cartouches en série et de mesurer à partir de quel temps de pompage la première cartouche perce et donc une concentration non nulle apparaît sur la deuxième cartouche.

11. Dosage des hydrocarbures légers

Nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que les recommandations de la littérature sont nombreuses à encourager la quantification des composés organiques volatils. Plusieurs catégories de produits sont définies par l'U.S.-E.P.A. et sont prioritaires dans l'étude de quantification et de spéciation des COV. Parmi ces produits figurent les hydrocarbures légers contenant entre un et cinq atomes de carbone (36).

Des inventaires d'émissions de COV montrent bien que les process chimiques, le chauffage domestique et les raffineries de pétrole émettent des

hydrocarbures et en particulier des composés légers tels que le méthane, l'éthane, le propane, l'éthène, l'acétylène, le propylène et le 1-butène (37).

Ces mêmes composés ont été quantifiés dans des travaux de recherches sur les COV dans la région dunkerquoise dans des zones urbaines, industrielles et mixtes. Les concentrations sont de l'ordre de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$. (38).

Nous nous proposons de doser les hydrocarbures légers disponibles au laboratoire et présents dans l'atmosphère.

11.1. Description et préparation

Le mélange d'hydrocarbures légers a été préparé au laboratoire avec les bouteilles de gaz qui y sont disponibles. Il contient les sept composés suivants : Ethane (C_2H_6), Propène (C_3H_6), Propane (C_3H_8), 1-butène (C_4H_8), Isobutène (C_4H_8), Butane (C_4H_{10}) et Pentane (C_5H_{12}). Un système de dilution dynamique muni d'une pompe et d'une jauge de pression (figure 22), a servi à la préparation du mélange par l'introduction de chaque composé dans un ballon en verre de 10 litres. La somme des pressions partielles est égale à la pression atmosphérique. Le tableau VIII résume la composition du mélange, la pression partielle et la concentration de chaque composé.

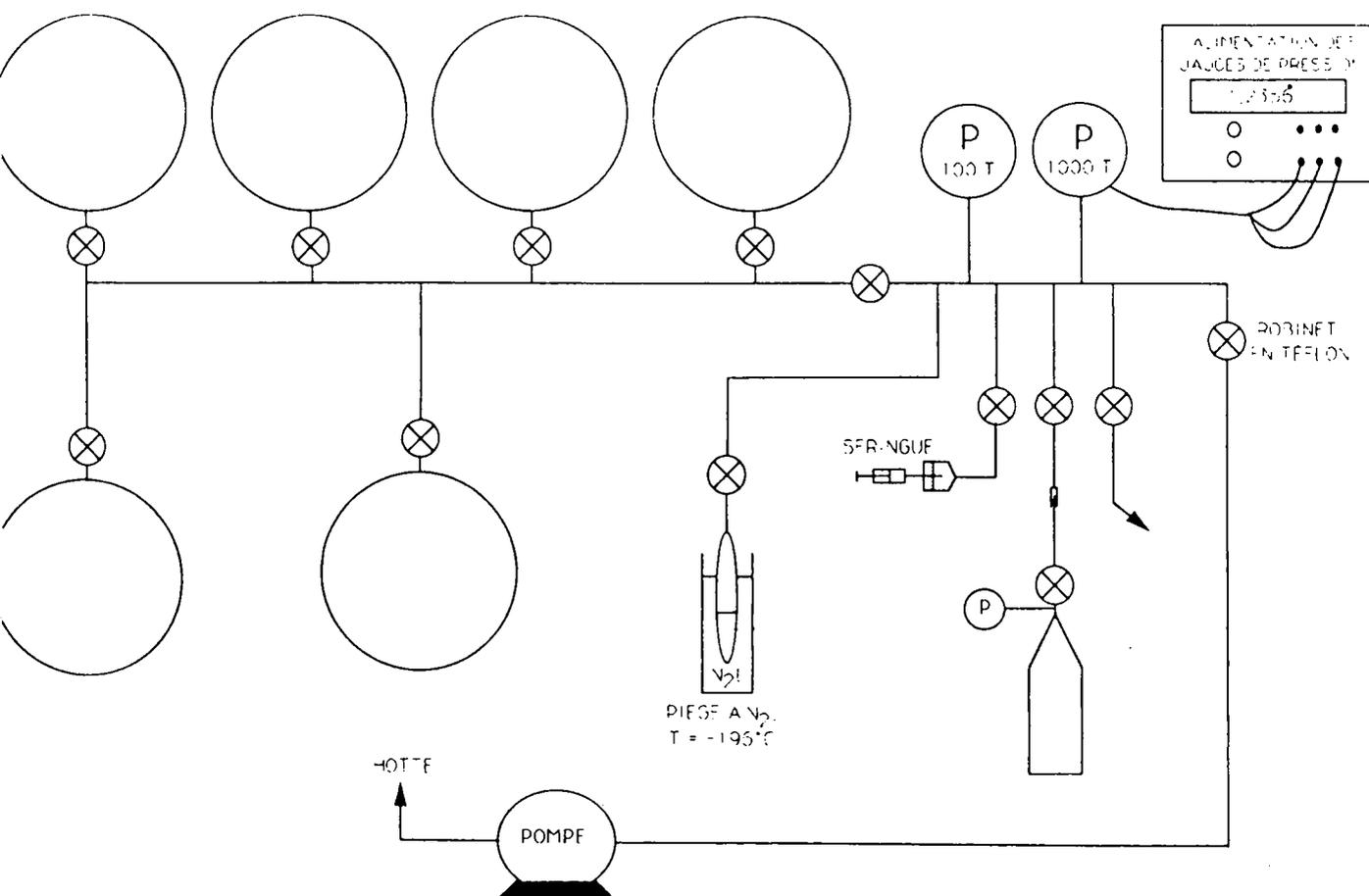


Figure 22 : Système de dilution dynamique

Composés	Pression partielle réelle (mmHg)	Concentration réelle mg/l
Ethane	106,92	172,6
Propène	107,23	239,2
Propane	106,06	253,8
1-butène	105,93	326
Isobutène	105,90	318,6
Butane	108,20	331
Pentane	105,76	410,4

Tableau VIII : Composition du mélange d'hydrocarbures légers

11.2. La séparation chromatographique

La séparation des hydrocarbures légers est assurée par l'utilisation d'une colonne chromatographique Poraplot Q de longueur 24,3 m, de diamètre intérieur 0,32 mm et d'épaisseur de film égale à 10 μm . Plusieurs essais effectués au laboratoire, en jouant sur divers paramètres, ont donné les meilleures conditions pour la séparation des hydrocarbures légers (C_2 - C_5).

Le chromatogramme (figure 23) représente les HC légers séparés selon les conditions que nous avons définies dans l'annexe III. Les pics chromatographiques correspondent respectivement à l'éthane (C_2H_6), au propène (C_3H_6), au propane (C_3H_8), au 1-butène (C_4H_8), à l'isobutène (C_4H_8), au butane (C_4H_{10}) et au pentane (C_5H_{12}). On remarque que l'isobutène et le 1-butène à 1537 et à 1545 scan coéluent dans le 4ème pic.

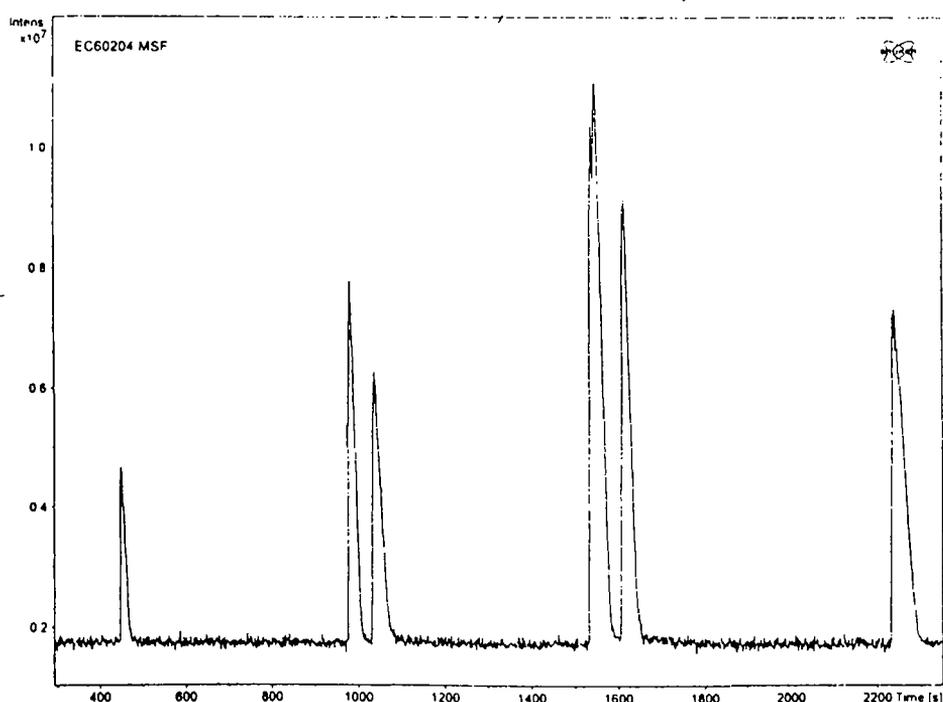


Figure 23 : La séparation du mélange d'hydrocarbures légers.

11.3. Limite de détection

L'injection de 0,3 ml en phase gazeuse, avec une division de l'échantillon de l'ordre de 200 ml/min, sous une pression de 2 bars nous donne la limite de détection pour les différents composés légers. Le chromatogramme de la figure 24 représente la limite de détection de ces composés.

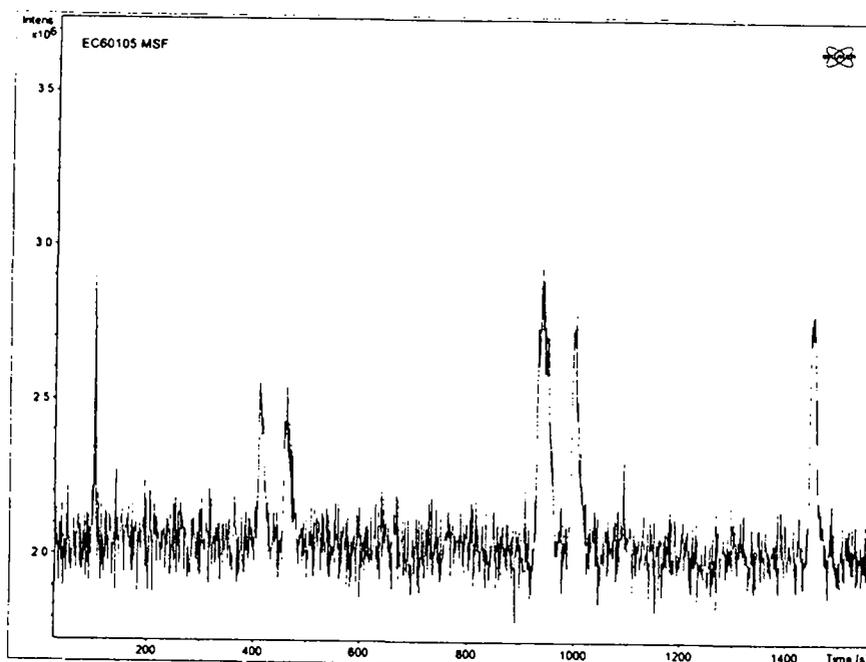


Figure 24 : Limite de détection des hydrocarbures légers

Le tableau IX résume la limite de détection des hydrocarbures légers.

Composés	Concentration réelle dans 0,3 ml (μg)	Limite de détection (μg)
Ethane	51.78	3.99
Propène	71.76	5.52
Propane	76.14	5.86
1-butène	97.8	7.53
Isobutène	95.58	7.36
Butane	99.3	7.64
Pentane	123.1	9.48

Tableau IX : Limite de détection du mélange d'hydrocarbures légers

Nous tenons à signaler qu'il y a un problème de détection pour les HC légers qui est directement lié à l'utilisation du gaz vecteur l'azote, imposé par le choix de la pompe ionique. L'azote ayant une masse égale à 28, rend plus difficile la détection de certains fragments tels que le 29 et le 30 qui se trouvent alors confondus dans le bruit de fond du gaz vecteur. C'est le cas par exemple de l'éthène ($M=28$) et de l'éthane ($M=30$).

En revanche, les fragments plus petits que le fragment 28 sont plus facilement détectables et donc identifiables, comme c'est le cas pour les fragments 26 de l'acétylène et 27 de l'éthène. Le dioxyde de carbone CO₂ présent dans le gaz vecteur d'une façon infinitésimal gêne aussi la détection du fragment 44 et de ceux qui sont proches tels que le 45 et le 46. La membrane en silicone est en partie responsable du problème de détection des HC légers car elle retient un peu les petites molécules.

11.4. Détermination des volumes de perçage

Pour déterminer les volumes de perçage des hydrocarbures légers, nous avons procédé à une dilution de l'échantillon gazeux dans un sac tedlar (5 ml de l'échantillon dans 40 l d'azote C 99,99). La cartouche de prélèvement contient les 3 adsorbants suivants : carbosieve SIII, carbotrap B et carbotrap C dont les quantités respectives sont 200 mg, 100 mg et 75 mg. Une cartouche de garde est mise en série à chaque échantillonnage. Nous avons effectué trois échantillonnages de différents volumes : 300 ml, 600 ml et 750 ml.

L'analyse de la cartouche de garde ne montre pas la présence d'hydrocarbures légers, donc la première cartouche n'avait pas perçé. Le tracé des courbes de la surface du pic chromatographique (courant ionique total) d'un composé en fonction du volume prélevé aurait dû permettre de déterminer les volumes de perçage de ce composé (figures 25) mais dans ces conditions nous n'avons pas atteint les volumes de perçage.

Nous constatons que les volumes de perçage du propène, propane, butane et pentane sont plus élevés que 750 ml et qu'il suffira de travailler en dessous de ces valeurs pour faire un échantillonnage correct. Quant aux volumes de perçage du 1-butène et de l'isobutène nous ne pouvons pas les déterminer par le courant ionique total car ils ont les mêmes fragments et ils ne sont pas résolus dans les conditions choisies. L'étalonnage d'un seul composé à la fois s'avère nécessaire pour établir leur quantification.

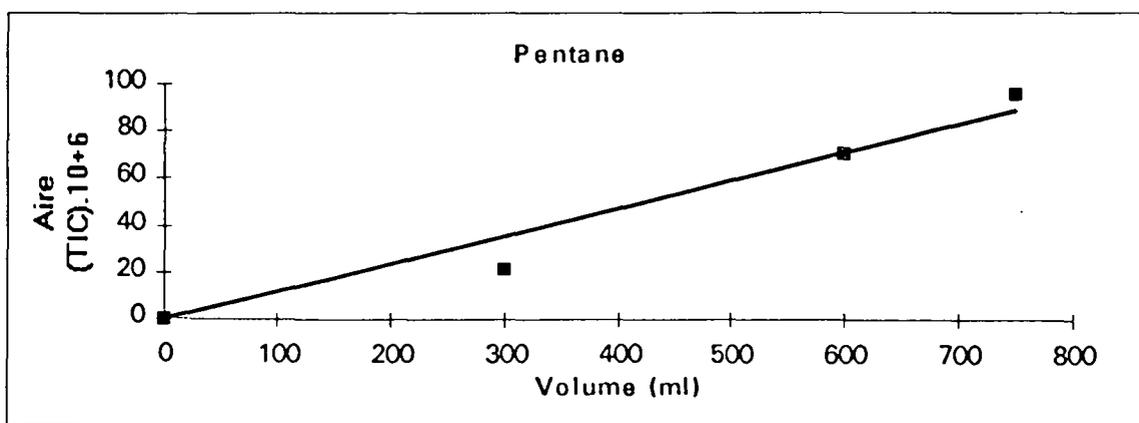
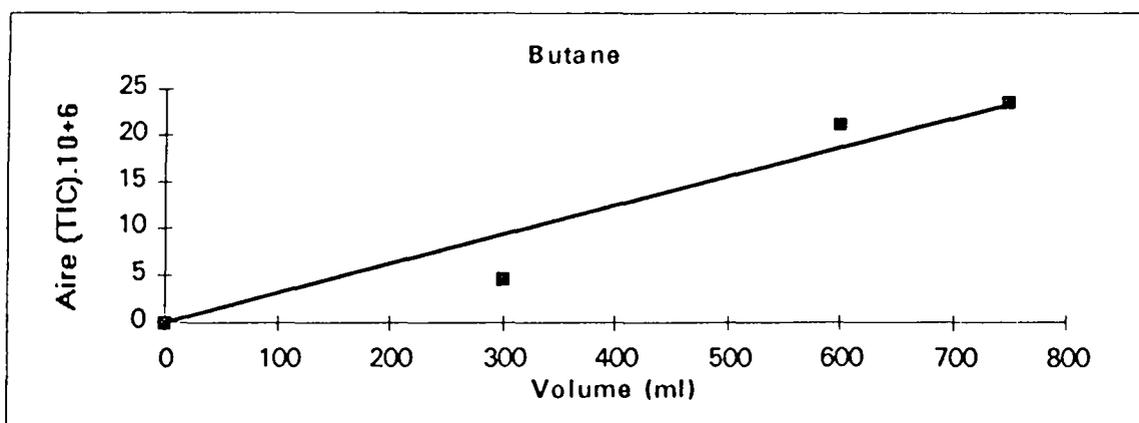
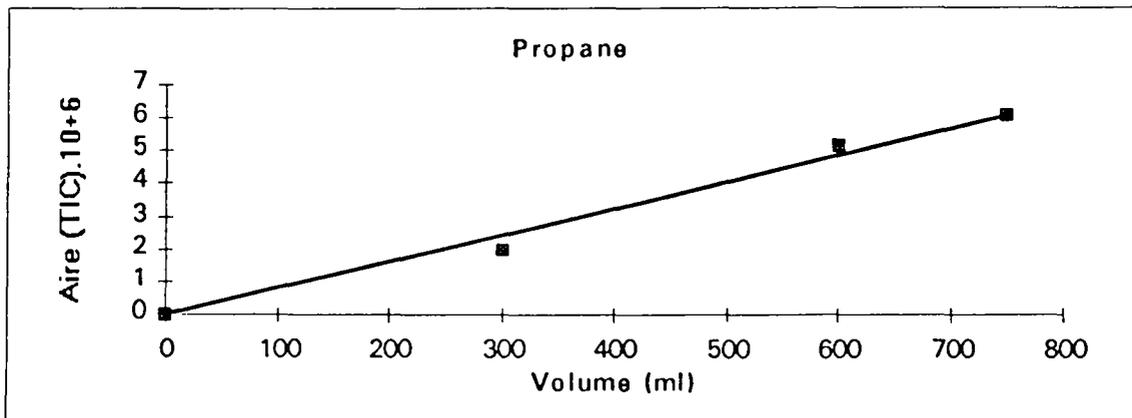
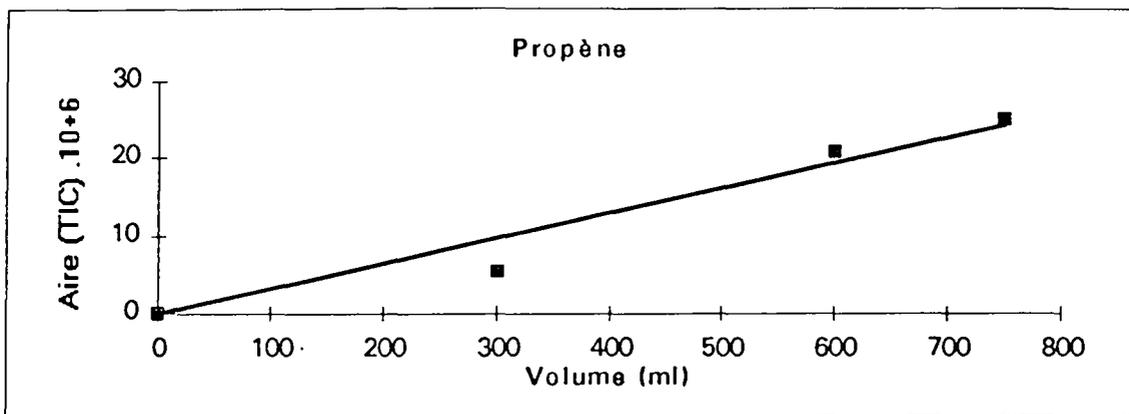


Figure 25 : Etalonnage des hydrocarbures légers sur cartouches d'adsorbants

12. Dosage des composés aromatiques

Dans un paragraphe relatif à la réactivité de COV, nous avons mis en évidence l'importance de la contribution de composés de type aromatiques et oléfiniques pour la formation de l'ozone troposphérique. Lors des campagne de mesures organisées dans le cadre de cette étude, nous avons identifié et quantifié les composés aromatiques présents dans divers process industriels. Etant donné l'importance de leur rôle, il est urgent de doser les composés aromatiques.

12.1. Description et séparation chromatographique

Un mélange synthétique a été préparé par nos soins au laboratoire, contenant des produits couramment rencontrés dans l'atmosphère : benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène, o-xylène, isopropylbenzène ou (cumène), propylbenzène, 1,3,5-triméthylbenzène ou (mésitylène), 1-méthyl-4-(méthyléthyl)benzène ou (p-cymène) et butylbenzène.

Dans le paragraphe concernant la séparation chromatographique, nous avons étudié les meilleures conditions de résolution et de séparation des composés aromatiques sur des colonnes capillaires DB5. Ces conditions sont déterminées ci dessous et mises en annexe III.

a) Injection Seringue :

Colonne : DB5 -12,5 m x 0,32 mm x 0,25 μ m
Détecteur : 170° C
Injecteur : 200° C
Connecteur : 200° C
Interface : 200° C
Colonne : 40° C, 5° C/min \rightarrow 220° C - 20 min
Gaz vecteur : (Air) 300 hPa
Volume injecté : 0,1 \rightarrow 1 μ l

b) Désorption thermique

Mêmes conditions que ci-dessus avec :
T° du désorbeur : 250° C
Durée de désorption : 2 min

12.1.1. Limite de détection

Nos premiers essais au laboratoire sur le spectromètre mobile concernaient la détermination des limites de détection de composés aromatiques. Les injections seringues du mélange dilué dans un solvant nous

ont permis de détecter la limite qui est de l'ordre de 10 ng sauf pour le benzène où l'on pourrait descendre encore plus bas (tableau X).

Composés	Masse molaire g/mole	T rétention en secondes	Limite de détection en ng	Densité g/cm ³
Benzène	78	145	< 10	0,78
Toluène	92	242	10	0,87
Ethylbenzène	106	338	10	0,87
M-Xylène	106	346	10	0,86
O-Xylène	106	374	10	0,86
Cumène	120	409	10	0,86
Propylbenzène	120	442	10	0,86
Mésithylène	120	458	10	0,87
P-Cymène	134	521	10	0,86
Butylbenzène	134	556	10	0,86

Tableau X : La limite de détection des composés aromatiques

12.2. Linéarité

Pour vérifier la linéarité de la réponse du détecteur aux différents composés aromatiques, des courbes d'étalonnage ont été réalisées en mode injection seringue et en mode désorption thermique sur des cartouches de tenax et sur des cartouches de carbotrap B et C.

12.2.1. injection seringue

Les dilutions du mélange des composés aromatiques dans un solvant tel que l'hexane nous ont permis d'injecter différentes concentrations et d'établir des courbes d'étalonnage. La linéarité de l'étalonnage a été étudiée aussi bien sur le courant ionique total que sur l'ion caractéristique 91 pour la majorité des aromatiques et 78 pour le benzène.

a) Ion caractéristique

Pour cela nous avons tracé les concentrations injectées en fonction de la réponse du détecteur à l'ion 91 caractéristique pour la majorité des aromatiques et à l'ion 78 caractéristique du benzène. Les composés ont une bonne linéarité dans la gamme de concentrations étudiées.

Dans les figures 26 et 27 sont représentés les étalonnages des composés de la chaîne alkyle comportant entre six et dix atomes carbones et mettant en évidence l'augmentation de la réponse du détecteur en fonction du nombre de carbone.

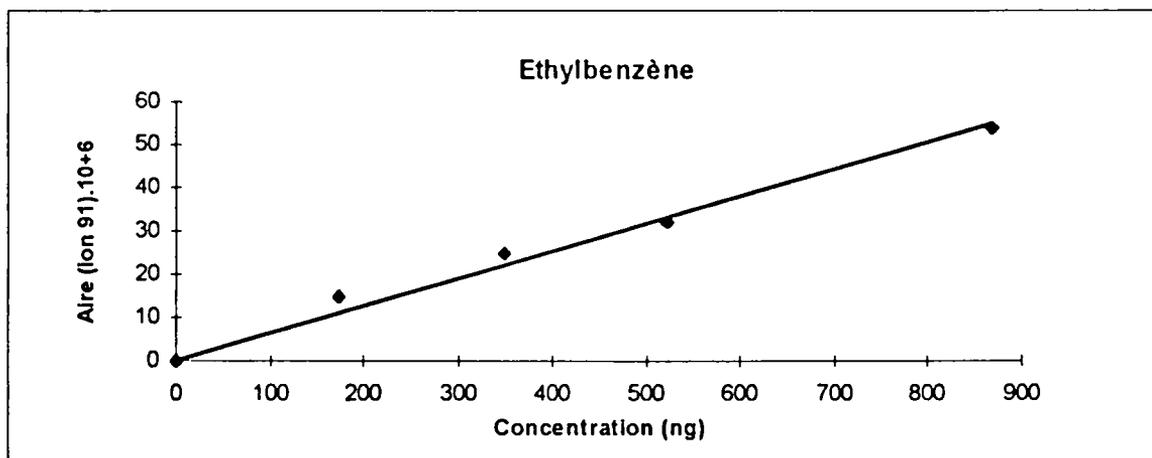
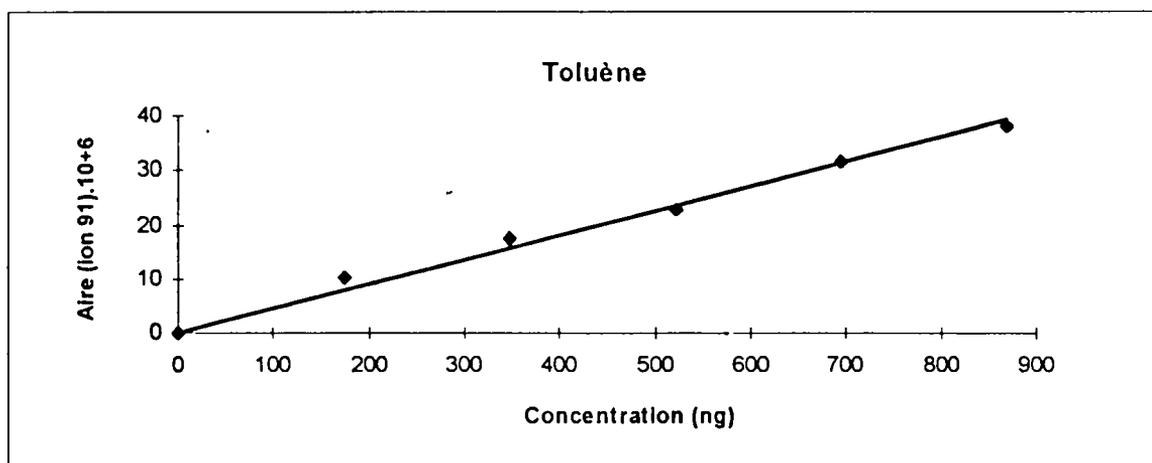
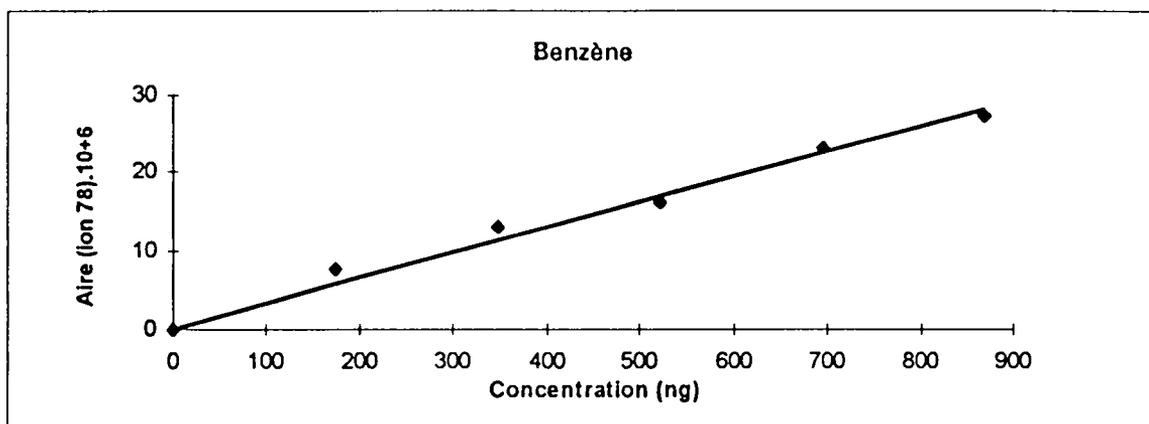


Figure 26 : Etalonnages des aromatiques en mode seringue

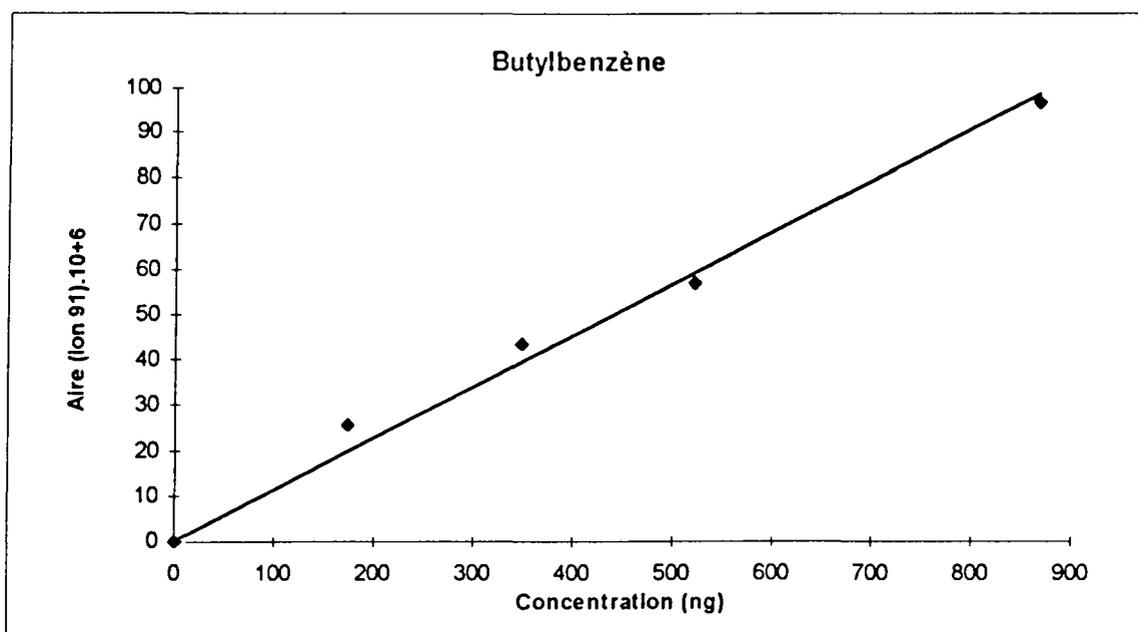
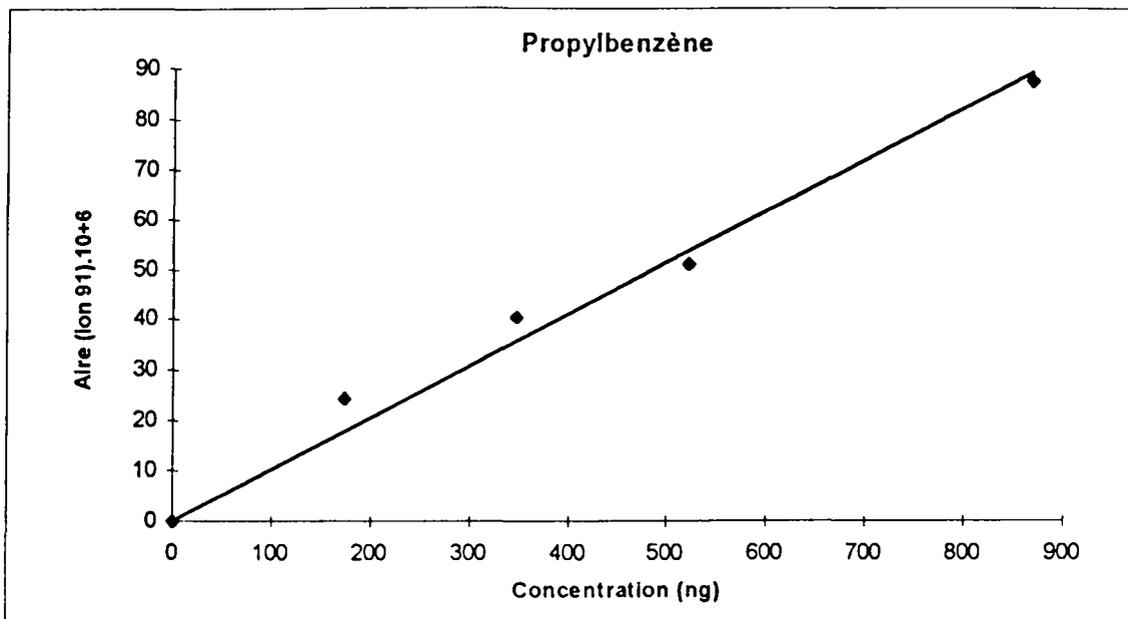


Figure 27 : Etalonnages des aromatiques en mode seringue

Dans la figure 28 nous avons groupé les étalonnages de l'éthylbenzène, du m-xylène et de l'o-xylène. Les valeurs obtenues dans les trois cas montrent qu'ils ont quasiment la même allure avec une pente très voisine de celle de l'éthylbenzène. La position du groupement méthyle n'influence presque pas la réponse du détecteur.

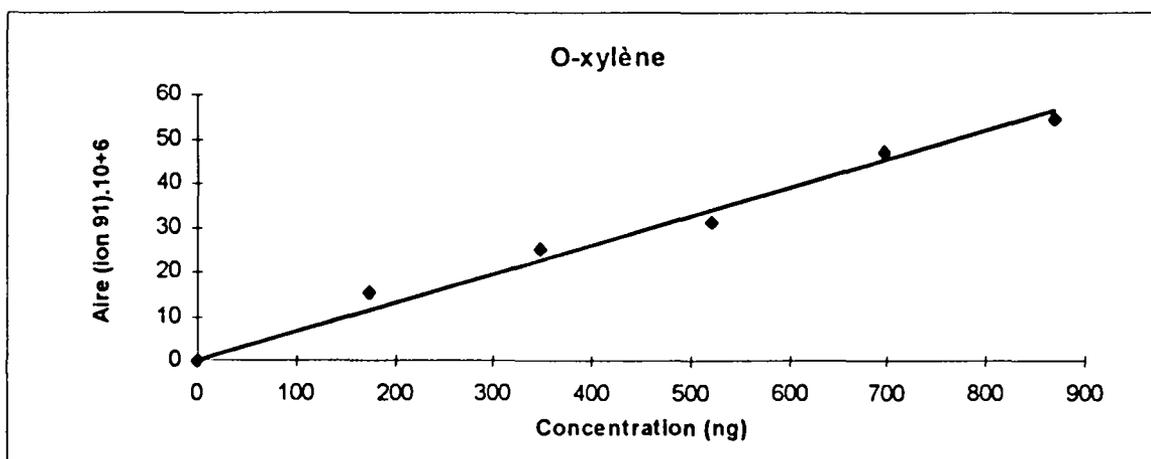
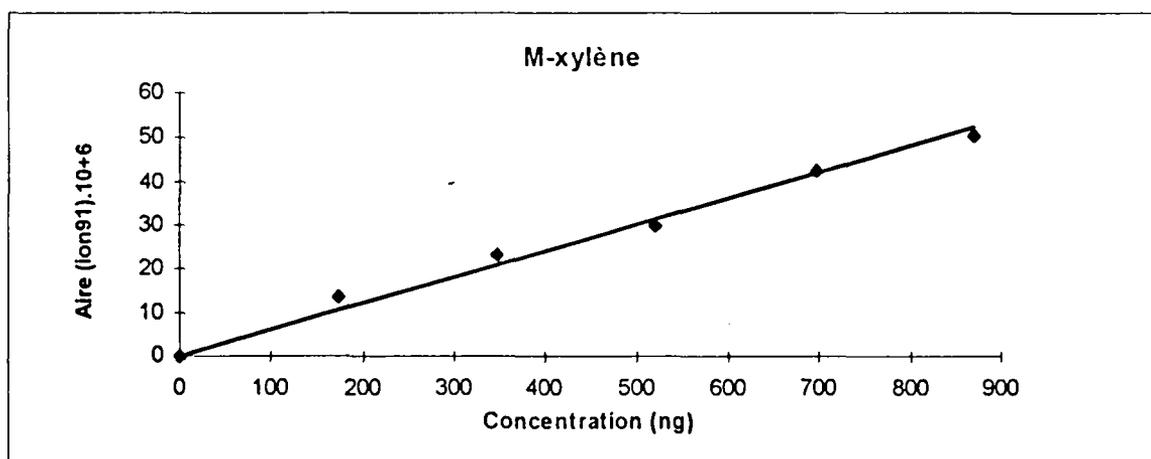
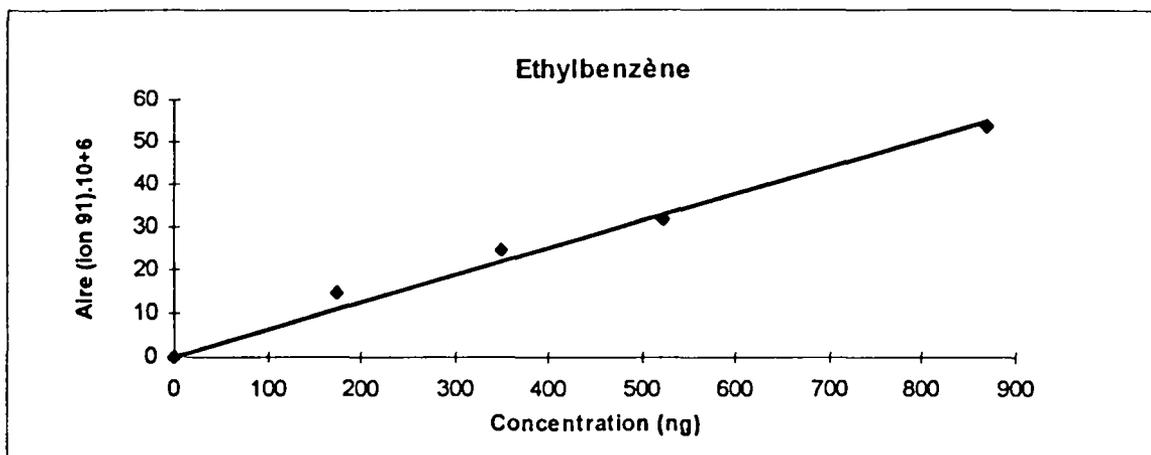


Figure 28 : Etalonnages des aromatiques en mode seringue

Les étalonnages du cumène, du mésitylène et du p-cymène sont présentés dans la figure 29. Nous constatons qu'ils ont une réponse assez faible surtout pour le cumène. Ceci peut être expliqué par la longueur de la ramification que nous verrons dans un paragraphe plus loin.

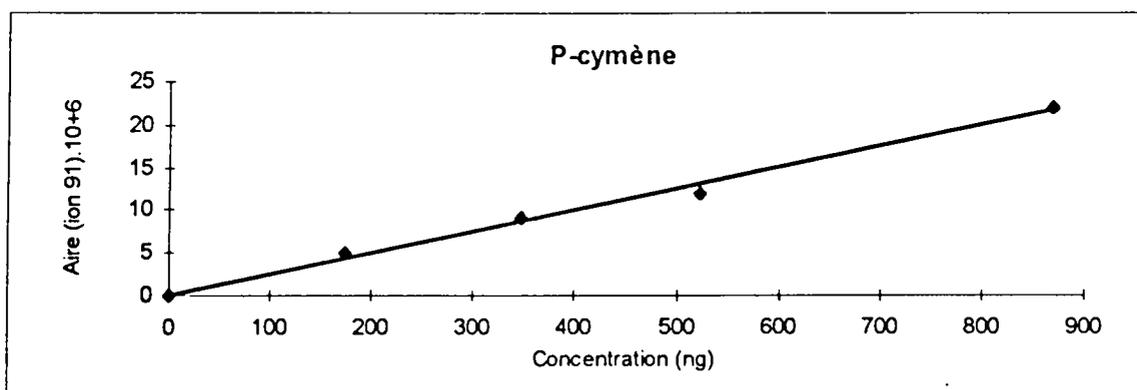
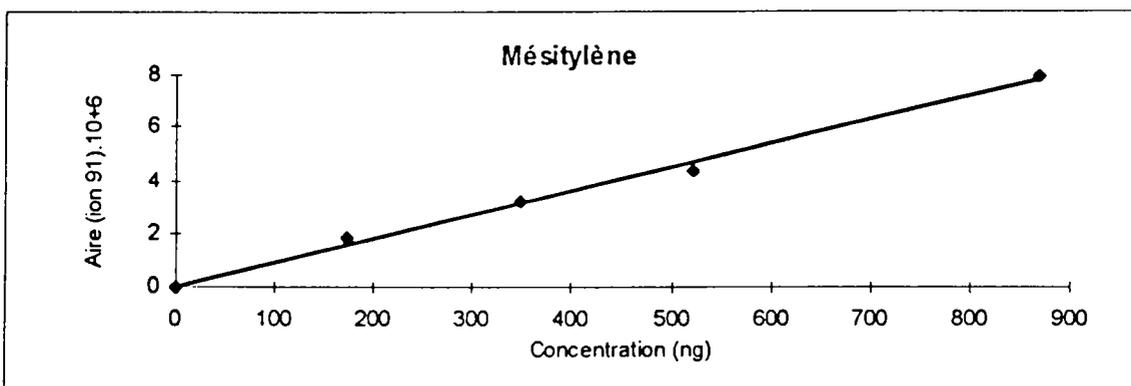
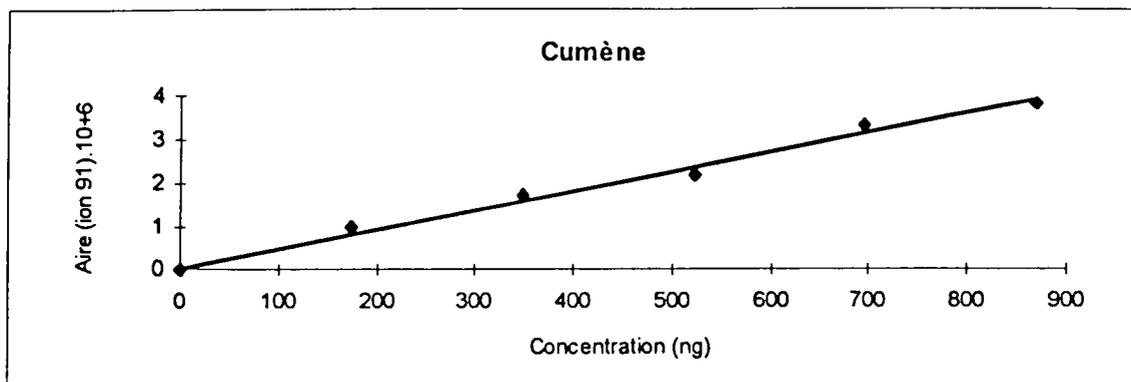
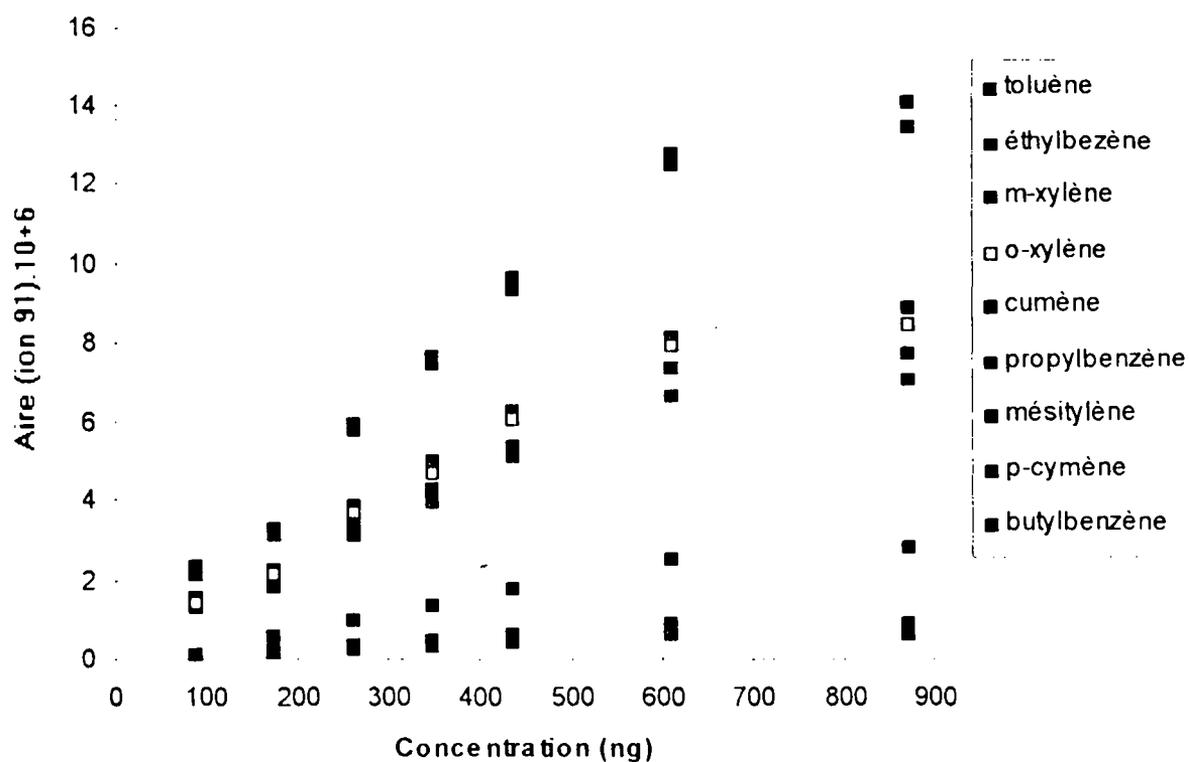


Figure 29 : Etalonnages des aromatiques en mode seringue.

b) Comparaison TIC-ion caractéristique

Une comparaison des étalonnages obtenus par le courant ionique total (TIC) et par l'ion caractéristique 91 a été établie afin de voir si la sensibilité est plus importante avec l'ion caractéristique. Nous avons ainsi reporté les concentrations injectées en fonction de la réponse du détecteur pour le courant ionique total et pour l'ion 91 caractéristique des aromatiques (figure 30). L'ensemble des composés a une bonne linéarité dans la gamme de concentrations étudiées. Ils ont la même allure avec le courant ionique total qu'avec l'ion 91. Dans ce dernier cas la surface chromatographique est plus faible car elle ne tient compte que de la surface d'un fragment déterminé.

Etalonnage des aromatiques avec l'ion 91



Etalonnage des aromatiques avec le TIC

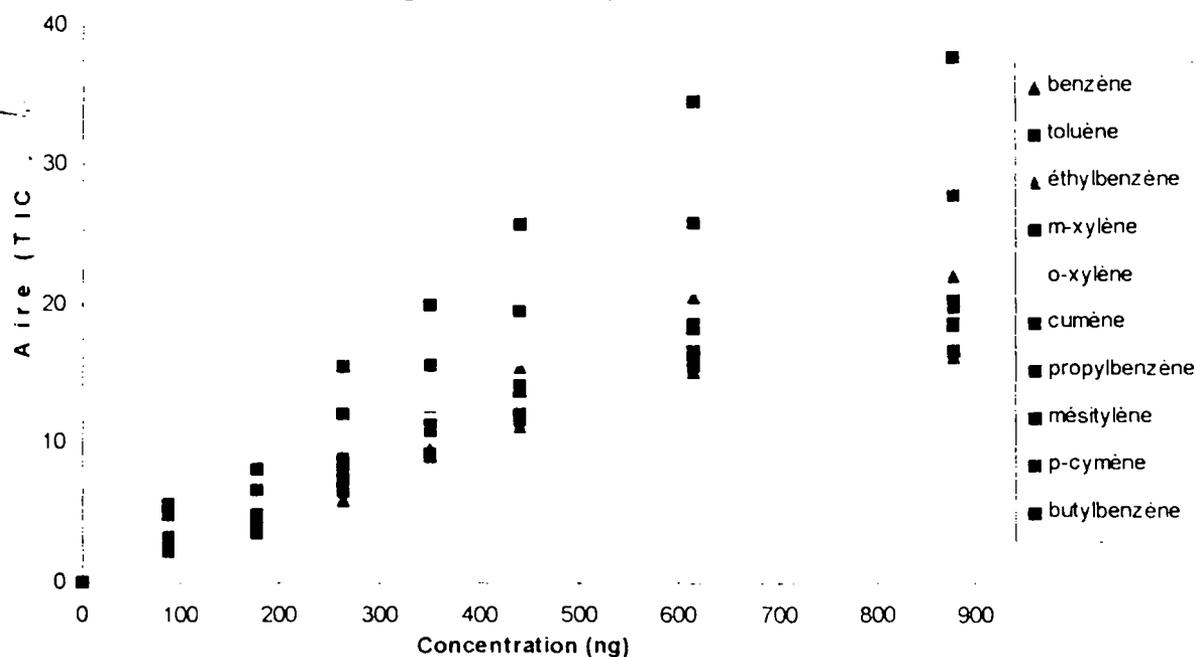


Figure 30 : Comparaison de la linéarité des aromatiques avec le courant ionique total et l'ion caractéristique 91

D'autres étalonnages établies sur des gammes de concentration plus élevées ont montré que les composés comme le toluène, l'éthylbenzène, le m-xylène, l'o-xylène, l'isopropylbenzène, le propylbenzène, le p-cymène et le butylbenzène présentent une réponse linéaire satisfaisante entre 0 - 4500 ng.

12.2.2. désorption thermique

Les échantillons sont préparés à partir de l'injection du mélange liquide aromatique dilué dans un sac tedlar, ensuite nous piégeons ces produits tant sur des cartouches Tenax que sur des cartouches Carbotrap B et C (200 mg de chaque) réalisées par nous-mêmes.

a) cartouches carbotrap B et C

Sur les cartouches préparées avec du Carbotrap B et C, la linéarité des composés aromatiques semble assez bonne entre le benzène (figure 31 bis) et le propylbenzène (0 - 16000 ng), mais un comportement asymptotique est observé pour le p-cymène et le butylbenzène (figure 31). Ceci peut être dû aux problèmes de volatilisation et de piégeage sur cartouche

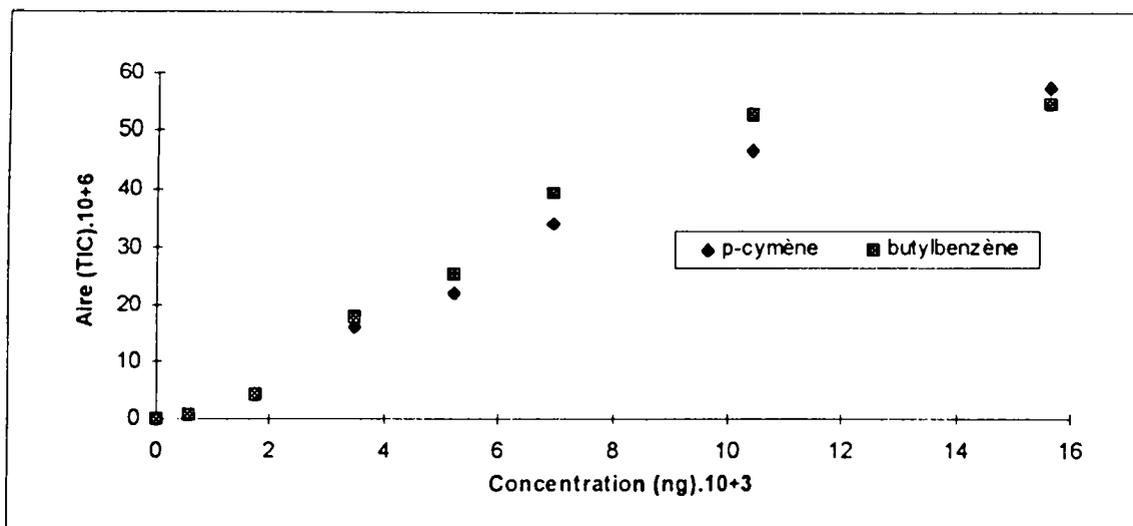


Figure 31 : Etalonnage des aromatiques sur les cartouches d'adsorbants de carbotrap B et C

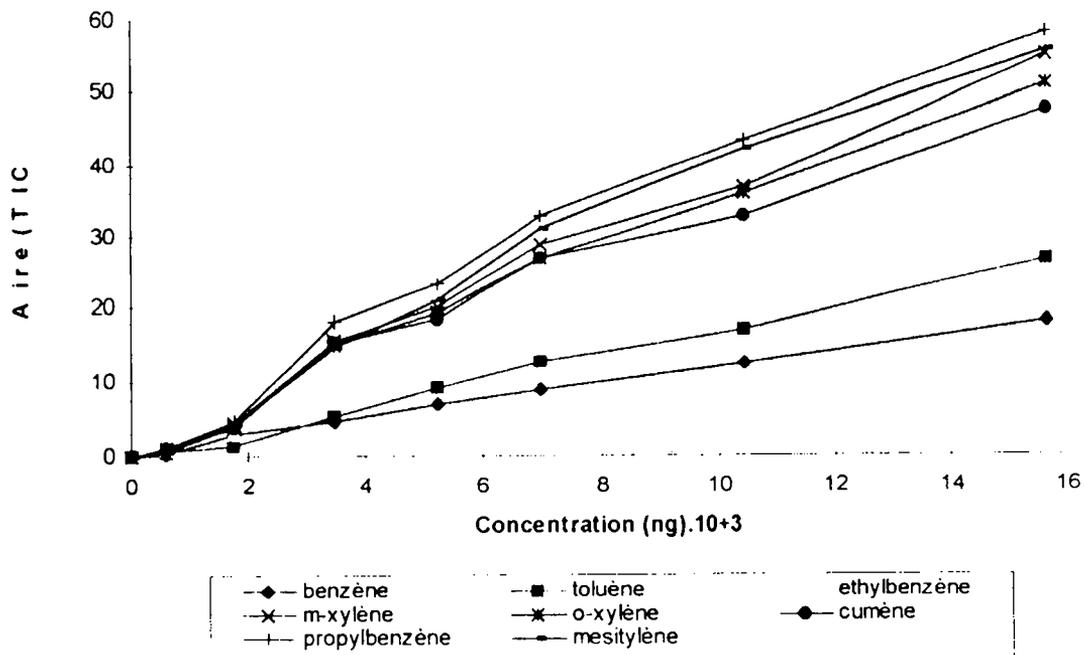


Figure 31bis : Etalonnage des aromatiques sur les cartouches d'adsorbants de carbotrap B et C

b) Cartouches de Tenax

Sur les cartouches de tenax, les composés présentent une allure de plus en plus quadratique en se rapprochant des composés les plus lourds tels que le p-cymène et le butylbenzène, les concentrations allant de 0 à 6500 ng. Le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène présentent une bonne linéarité pour les concentrations comprises entre 0 et 1000 ng (figure 32). Les autres composés ont une linéarité moins bonne pour les mêmes concentrations (figure 33).

Par observation de l'allure de ces courbes, se dégagent deux droites avec deux pentes différentes. La première droite se situe en bas de la courbe avec une pente plus faible que celle de la deuxième droite qui se dessine à partir du milieu de la courbe. Ceci met en évidence la non linéarité des composés aromatiques sur toute la gamme de concentration utilisée ici.

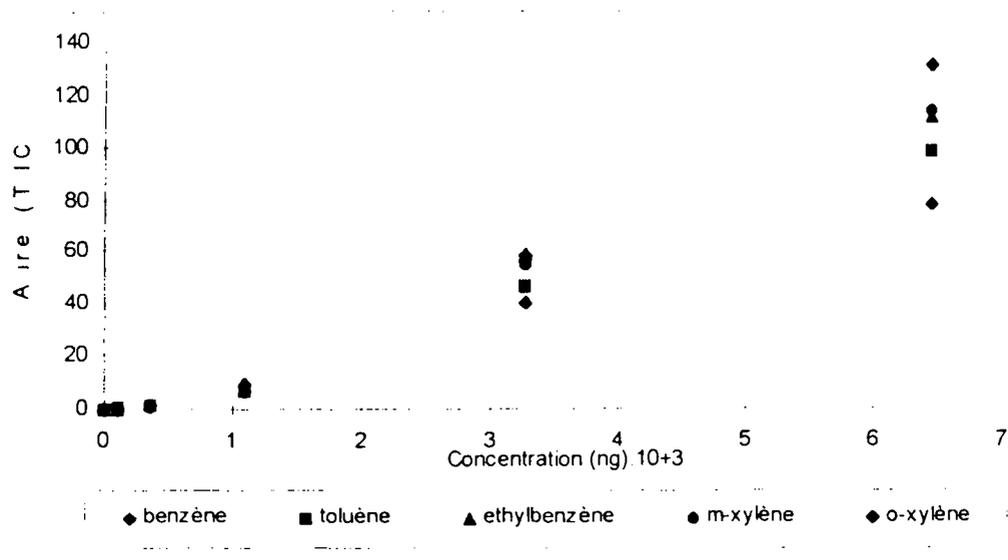


Figure 32 : Etalonnage des aromatiques sur les cartouches de tenax.

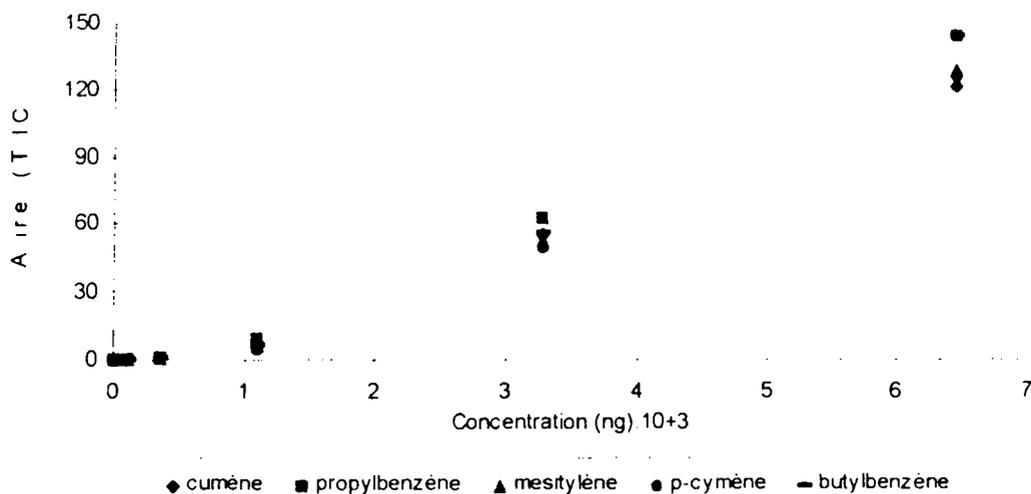


Figure 33 : Etalonnage des aromatiques sur les cartouches de tenax.

12.3. Perte des composés légers

Si nous comparons les 3 chromatogrammes présentés sur la figure 34. Nous remarquerons des allures complètement différentes surtout en ce qui concerne les composés les plus légers tels que le benzène et le toluène. La différence est remarquable entre le chromatogramme obtenu par le mode injection seringue et ceux obtenus par le mode désorption thermique.

Ceci met en évidence une perte des plus légers en mode désorption qui a pu se produire lors de la désorption. La cartouche de garde mise en série avec la cartouche de prélèvement ne contient aucune trace des hydrocarbures piégés, donc les pertes se font au niveau de la désorption et non pas au niveau du piégeage.

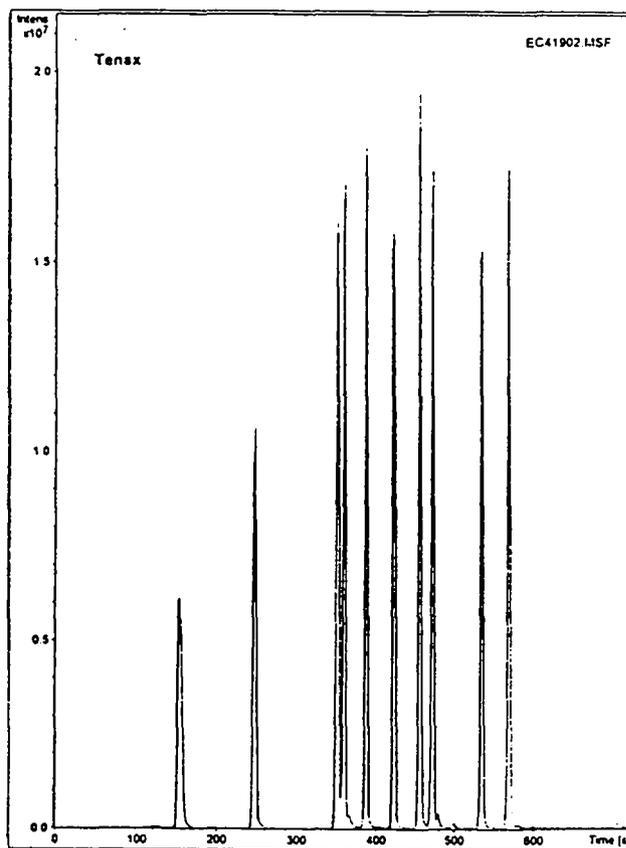
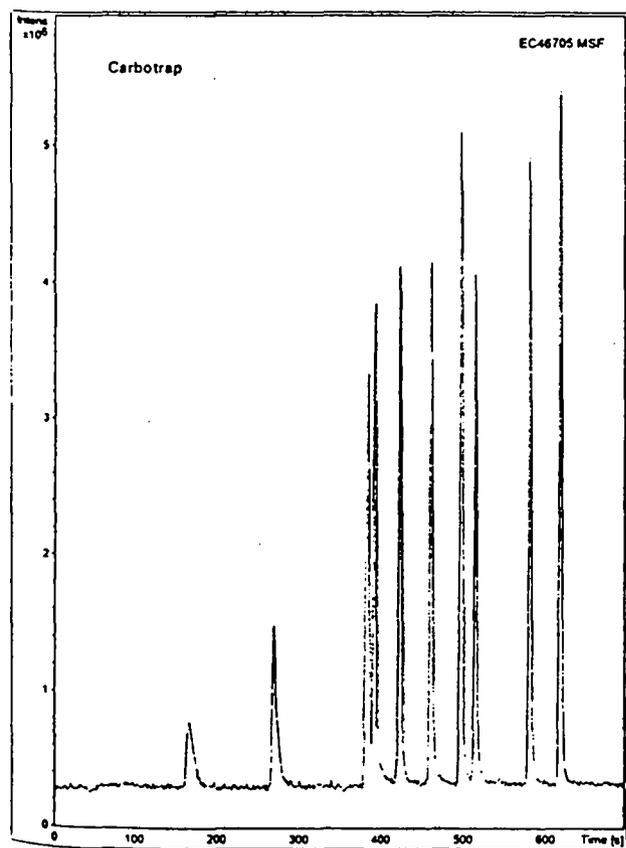
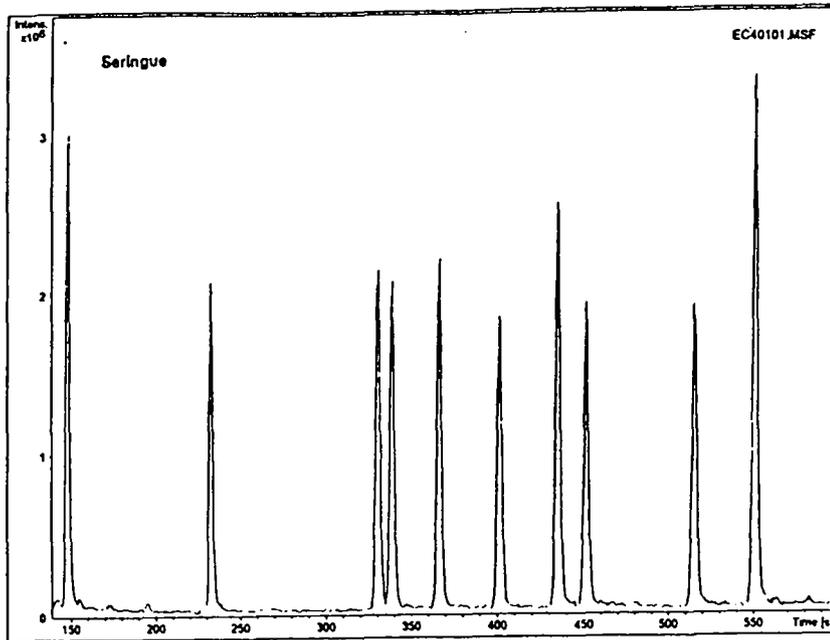


Figure 34 : Comparaison des modes injection seringue et désorption thermique

12.4. Volume de perçage

Nous remarquons bien que le volume de perçage (volume qu'il ne faudra pas dépasser lors du prélèvement pour qu'il soit représentatif) devrait augmenter avec la masse des aromatiques. Comparaison tenax-carbotrap B et C : les carbotrap sont de meilleurs adsorbants (volume de perçage plus grand pour ces composés). Ces essais ont été effectués à partir de mélange d'aromatiques à la concentration de 1090 ng/l chacun, préalablement dilués dans un sac Tedlar puis piégés tant sur du Tenax que sur Carbotrap B et C, avec à chaque fois un volume de prélèvement allant de 1 à 10 litres.

12.4.1. Cartouches de Tenax

Sur les cartouches de tenax, les courbes sont linéaires jusqu'à un volume de prélèvement de 6 l. C'est à ce chiffre qu'a été estimé le volume de perçage, après on atteint le palier (figure 35).

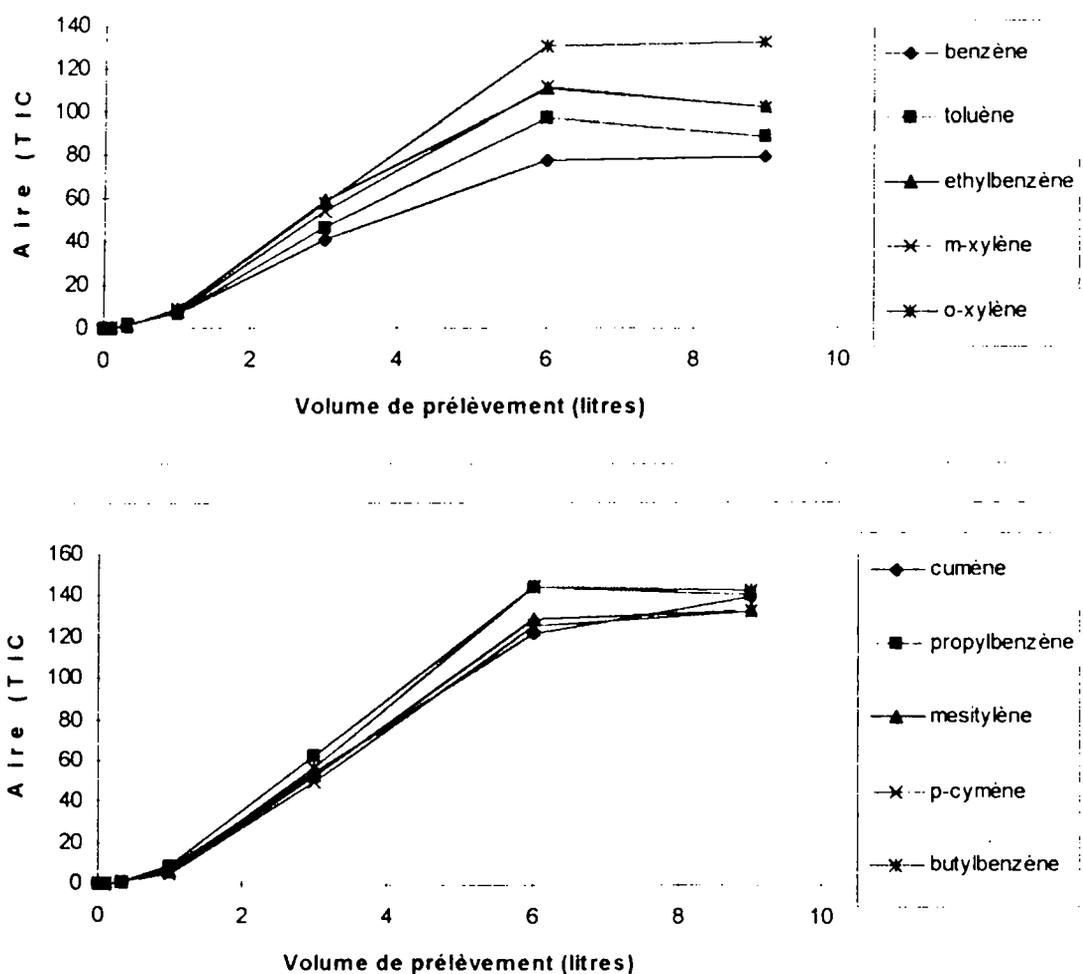


Figure 35 : Volumes de perçage des composés aromatiques sur cartouches de tenax

12.4.2. Cartouches de carbotrap B et C

Sur Carbotrap B et C, après 9 l de pompage, nous n'atteignons toujours pas de palier, le volume de perçage semble donc être plus élevé que sur de tenax (figure 36).

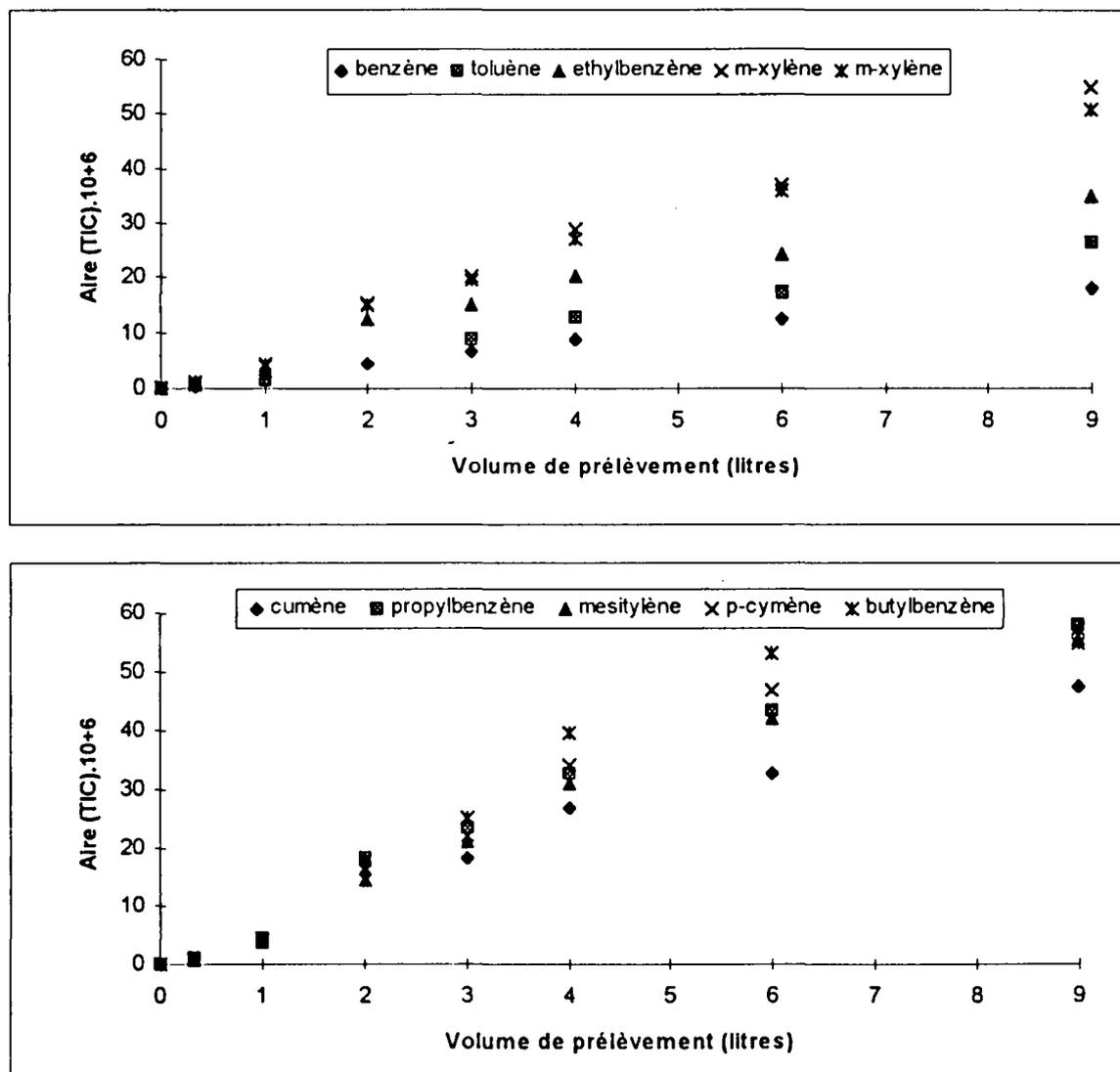


Figure 36 : Volume de perçage des aromatiques sur les cartouches d'adsorbants de carbotrap B et C

13. Dosage des alcanes

13.1 Description et séparation chromatographique

Le mélange d'alcane a été préparé au laboratoire à partir d'étalons purs. Il contient les composés suivants : pentane, hexane, heptane, octane, nonane, décane et dodécane. Les premiers essais au laboratoire ont permis la détermination de la limite de sensibilité du détecteur pour ces composés ainsi que leur volume de perçage sur les cartouches d'adsorbants.

La séparation chromatographique est alors assurée par une colonne capillaire DB5 de longueur de 20 m et de diamètre intérieur de 0,32 mm. Les conditions d'analyse sont celles de l'annexe III sauf pour le gradient de température qui est ici de 10°C. Le chromatogramme de la figure 37 montre la séparation des alcanes linéaires qui ont des temps de rétention de plus en plus croissants avec le nombre de carbone. Par la suite des manipulations nous avons adopté, les conditions de l'annexe III et qui permettent d'avoir une analyse d'alcane entre C₅ et C₂₂ en 40 minutes.

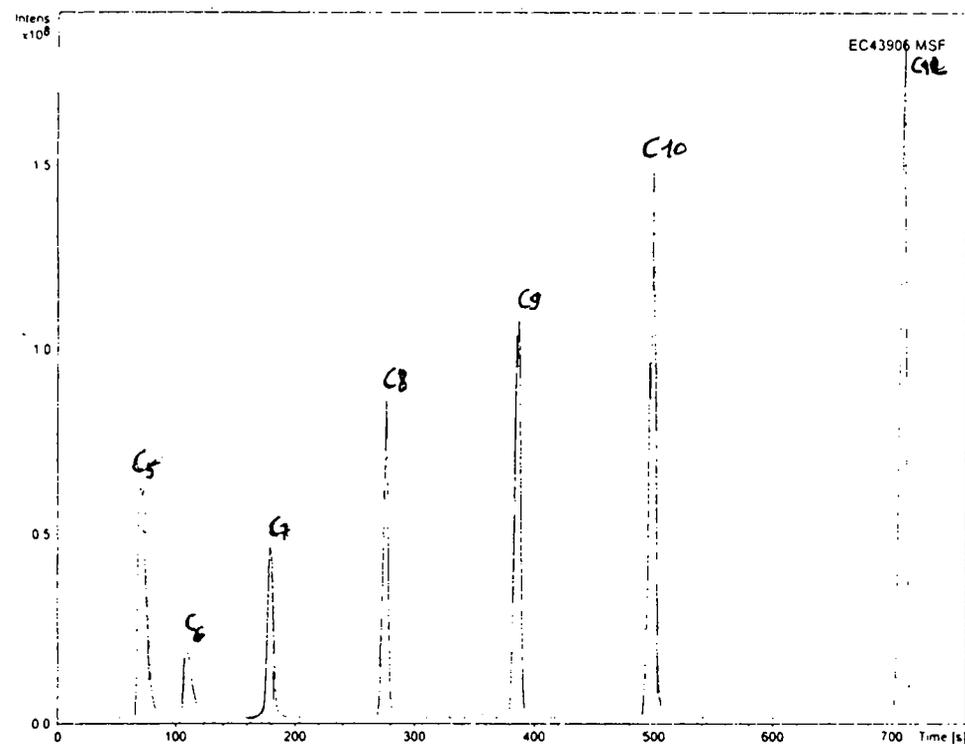


Figure 37 : Séparation chromatographique des alcanes

13.2. Limite de détection

La limite de détection des alcanes est de 10 ng pour cette famille de composés (C₅, C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₂), en mode courant ionique total (tableau XI).

Produits	Temps de rétention secondes	Limite de détection ng	Masse molaire g/mole	Densité g/cm ³	T(éb.) ° C
N-Pentane	70	> 8	72	0,63	36
N-Hexane	109	> 8	86	0,66	68
N-Heptane	179,4	> 8	100	0,68	98
N-Octane	276,7	8	114	0,70	126
N-Nonane	387	8	128	0,72	150
N-Décane	499,5	8	142	0,73	170
N-Dodécane	710	8	170	0,75	216

Tableau XI : Limite de détection des alcanes

13.3. Volume de perçage

L'étude des volumes de perçage est effectuée sur des cartouches de tenax. Une dilution de l'étalon des alcanes est réalisée dans un sac Tedlar, l'azote C 99,99% est le gaz de dilution .

13.3.1. Cartouches de Tenax

L'étude des volumes de perçage sur tenax montre que le pentane n'y est pas retenu (figure 38). Par contre, les homologues supérieurs jusqu'au C12 le sont bien (figure 39). L'hexane a un volume de perçage de l'ordre de 4 litre. Ce volume augmente avec le nombre de carbone.

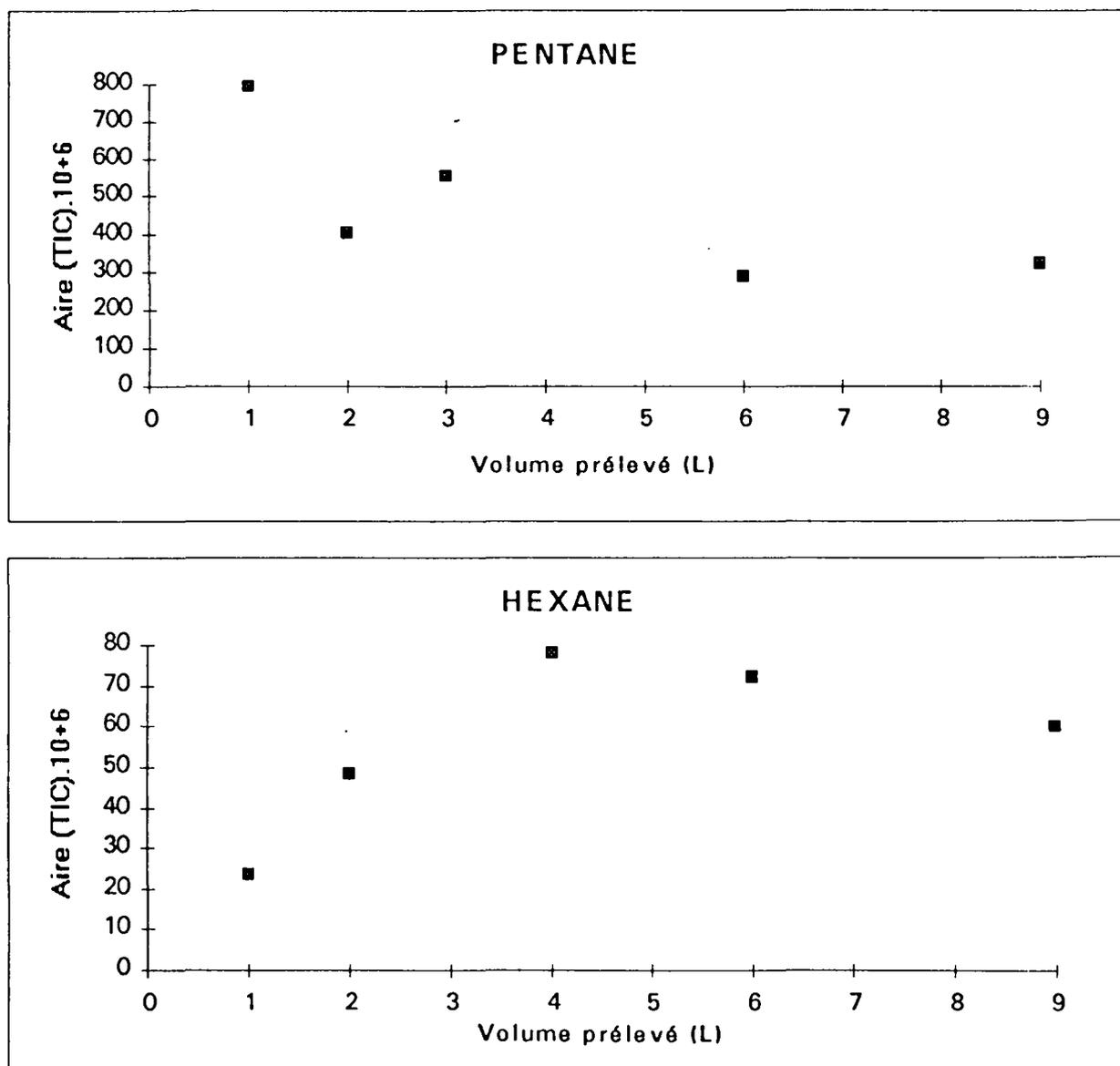


Figure 38 : Volumes de perçage du pentane et de l'hexane sur cartouches de tenax

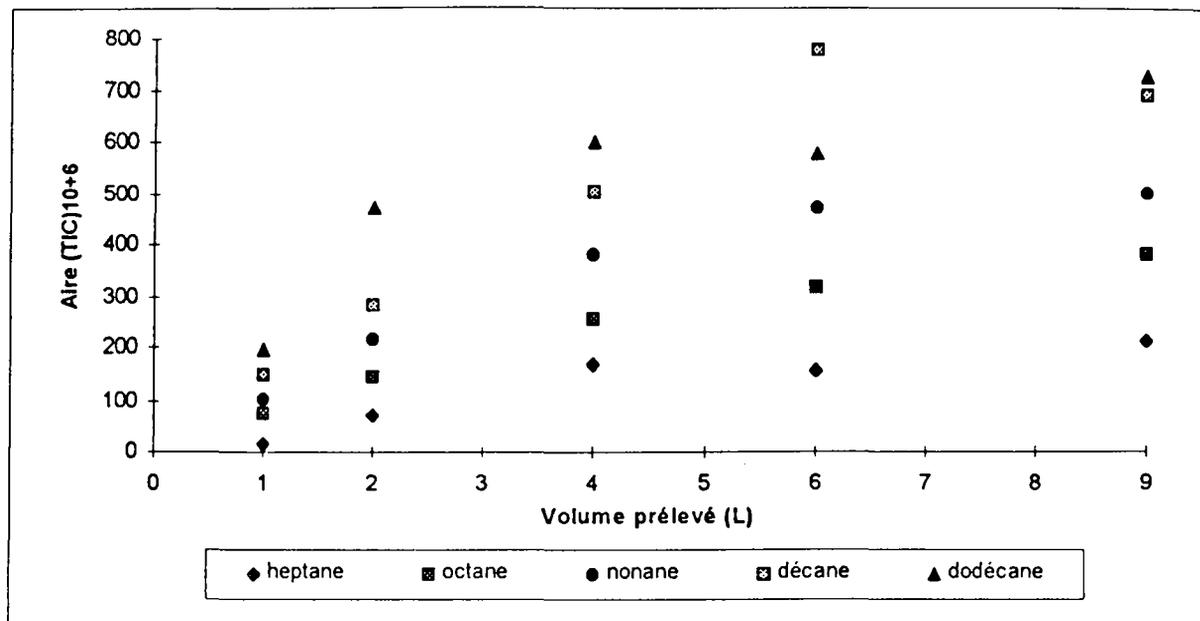


Figure 39 : Volumes de perçage de l'heptane, de l'octane, du nonane, du décane et du dodécane obtenus sur cartouches de tenax

14. Dosage des composés polaires

Les industries utilisatrices de solvants, de vernis et de peintures manipulent et émettent des hydrocarbures tels que les esters, les cétones, les éthers oxydes et les alcools (39). Afin de les quantifier nous nous proposons d'en doser quelques uns en vue d'une semi quantification lors de l'analyse sur site.

14.1. Description et séparation

La préparation du mélange polaire est faite au laboratoire à partir des aldéhydes, cétones, alcools, esters et éthers disponibles. Il contient 20 produits différents, préparés dans les mêmes proportions de volume. Le protocole d'analyse des composés polaires est celui de l'annexe III, mais la longueur de la colonne DB5 est égale à 20 m et le gradient de température est de 10°C/mn. Le chromatogramme (figure 40) montre la séparation du mélange où les produits sortent assez rapprochés en début de l'analyse.

Dans le tableau XII, nous décrivons la liste des produits, leur limite de détection ainsi que leur temps de rétention.

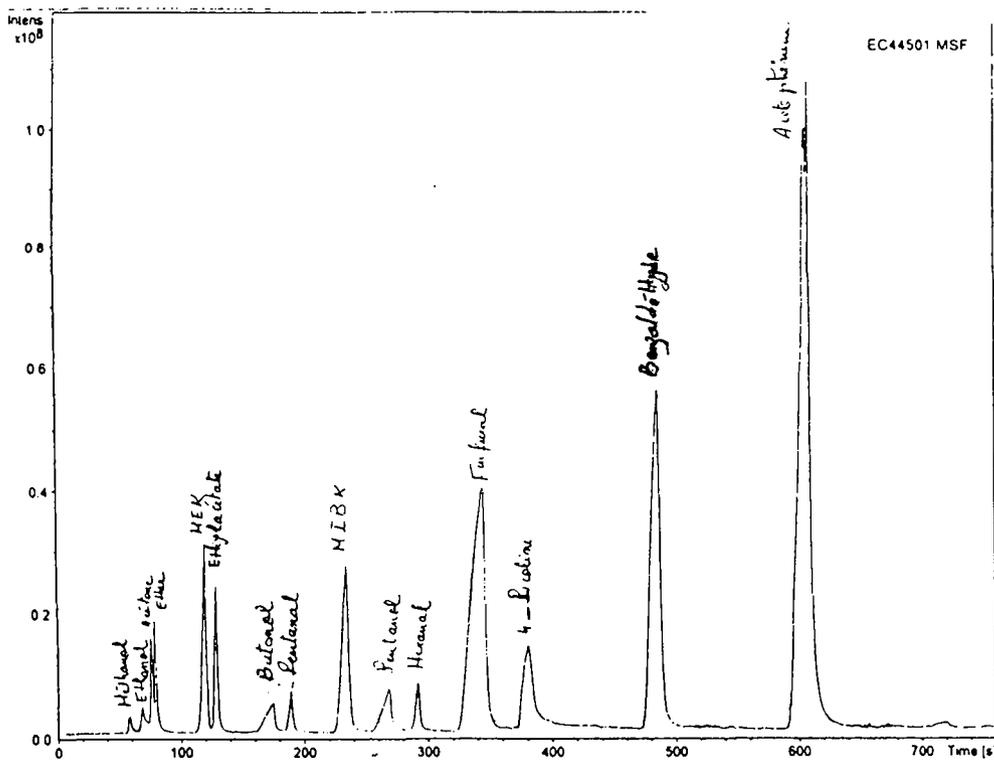


Figure 40 : Séparation chromatographique des composés polaires sur la colonne capillaire DB5

Produits	Formule brute	Masse g/mole	T(éb.) ° C	Détection ng	T rétention secondes
1- Formaldéhyde	CH ₂ O	30		-	-
2- Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	44		-	-
3- Méthanol	CH ₄ O	32	65	> 1500	57
4- Ethanol	C ₂ H ₆ O	46	78,5	> 1500	63
5- Acétone	C ₃ H ₄ O	58	56	1500	70,5
6- Propanal	C ₃ H ₆ O	58	49	-	-
7- Butanal	C ₄ H ₈ O	72	68 - 77	-	-
8- Ether	C ₄ H ₁₀ O	74	34	1 500	74
9- Méthyléthylcétone	C ₄ H ₈ O	72	79,6	1 500	109
10- Ethylacétate	C ₄ H ₈ O ₂	88	76 - 77	1 500	119
11- n - Butanol	C ₄ H ₁₀ O	74	117	1 500	153
12- Pentanal	C ₅ H ₁₀ O	86	102	1 500	168
13- 1,4 Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88	102	1 500	189
14- Méthylisobutylcétone	C ₆ H ₁₂ O	100		1 500	218
15- n- Pentanol	C ₅ H ₁₂ O	88	137	1 500	246
16- Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	100	130	1 500	276
17- Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96		70	317
18- 4- Picoline (4-Méthylpyridine)	C ₆ H ₇ N	93	145	1 500	369
19- Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106	179	70	463
20- Acétophénone	C ₈ H ₈ O	120	202	70	580

Tableau XII : Composition, limite de détection et temps de rétention des composés polaires

14.2. Limite de détection

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ne sont pas détectés dans les conditions précédentes et par conséquent nous ignorons leur limite de détection. Pour le méthanol et l'éthanol elle est supérieure à 1500 ng et égale à 1500 ng pour la majorité des produits polaires de plus grandes masses. Cette limite est égale à 70 ng pour le benzaldéhyde, l'acétophénone et le furfural (aldéhydes et cétones cycliques) avec des possibilités de descendre encore plus en concentrations (Tableau XII).

14.3. Comparaisons des modes d'injections et perte de composés légers

Le mélange contient 20 produits, seulement 13 sont détectés en mode désorption et 16 en mode seringue (tableau XIII). On dénote semble-t-il des problèmes de piégeage sur tenax du méthanol et de l'éthanol ou encore sont-ils retenus par la membrane en silicone. Il en est de même pour l'éther diéthylique qui coélué aussi avec l'acétone. Enfin, pour aucun des modes, les formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal ou butanal c'est à dire les aldéhydes inférieurs à C4 ne sont détectés (membrane en silicone, pas de cryogénie ou colonne non adéquate) ou encore composés trop volatils. Nous envisageons dans notre équipe de les doser par chromatographie en phase liquide. Ceci confirme tout de même le problème pour doser les composés légers et ceci d'autant plus qu'ils sont polaires (faible sensibilité pour les méthanol et éthanol comparés aux autres produits), on peut mettre en cause aussi ici la membrane silicone qui retient les petites molécules.

POLAIRES	MODE SERINGUE	MODE CARTOUCHE
1- Formaldéhyde	O	O
2- Acétaldéhyde	O	O
3- Méthanol	+	O
4- Ethanol	+	O
5- Acétone	+	+
6- Propanal	O	O
7- Butanal	O	O
8- Ether	+	O
9- Méthyléthylcétone	+	+
10- Ethylacétate	+	+
11- Butanol	+	+
12- Pentanal	+	+
13- 1,4-Dioxane	+	+
14- méthylisobutylcétone	+	+
15- Pentanol	+	+
16- Hexanal	+	+
17- Furfural	+	+
18- 4-Picoline	+	+
19- Benzaldéhyde	+	+
20- Acétophénone	+	+

Tableau XIII : Comparaison des produits détectés par injection seringue ou désorption (Légende : + : Détecté et O : Non détecté).

14.4. Volume de perçage

L'étude des volumes de perçage montre que l'acétone trop volatile est peu retenue sur tenax. La méthyléthylcétone est captée un peu plus (figure 41).

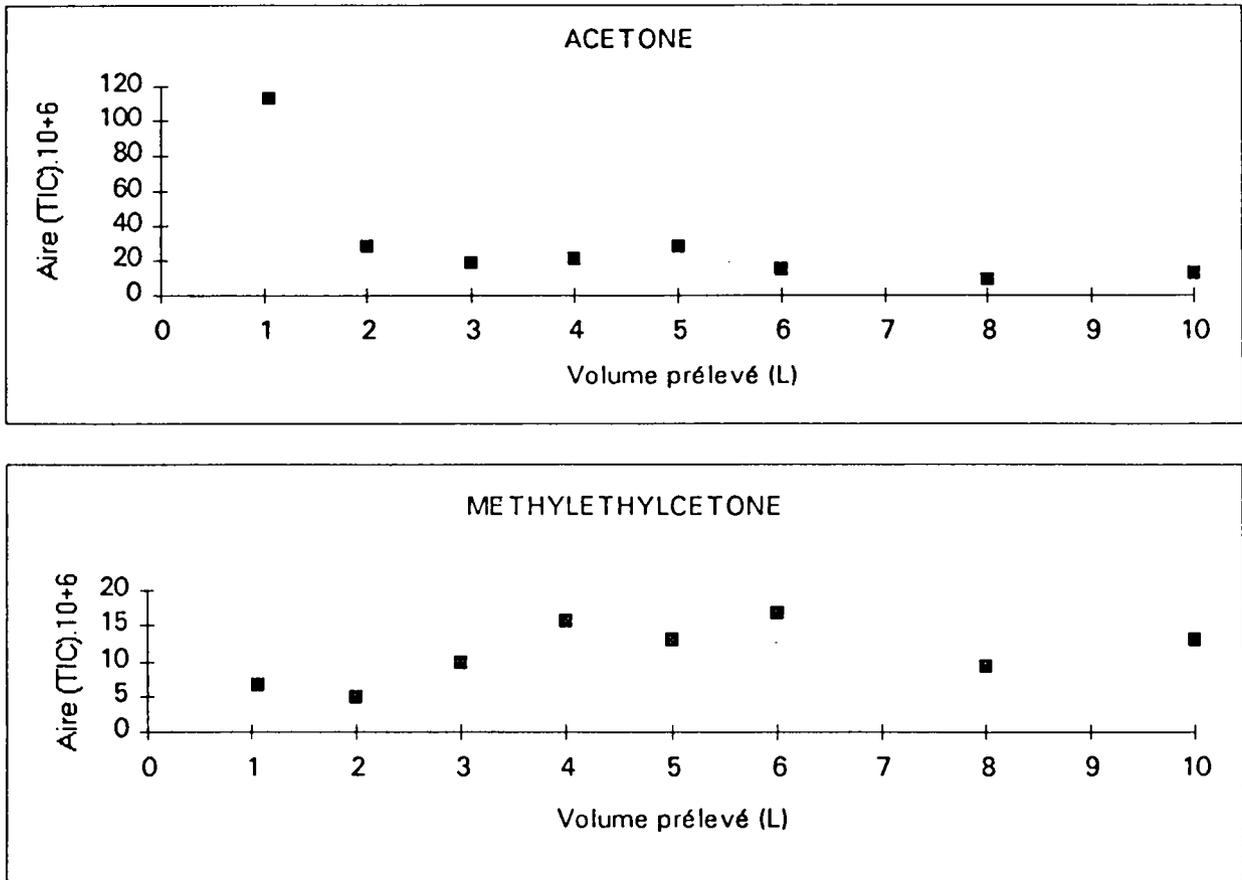


Figure 41 : Volume de perçage de l'acétone et du méthyléthylcétone

On obtient de faibles volumes de perçage de l'ordre de 6 litres pour l'acétate d'éthyle et le butanol, composés délicats à piéger sur Tenax (figure 42).

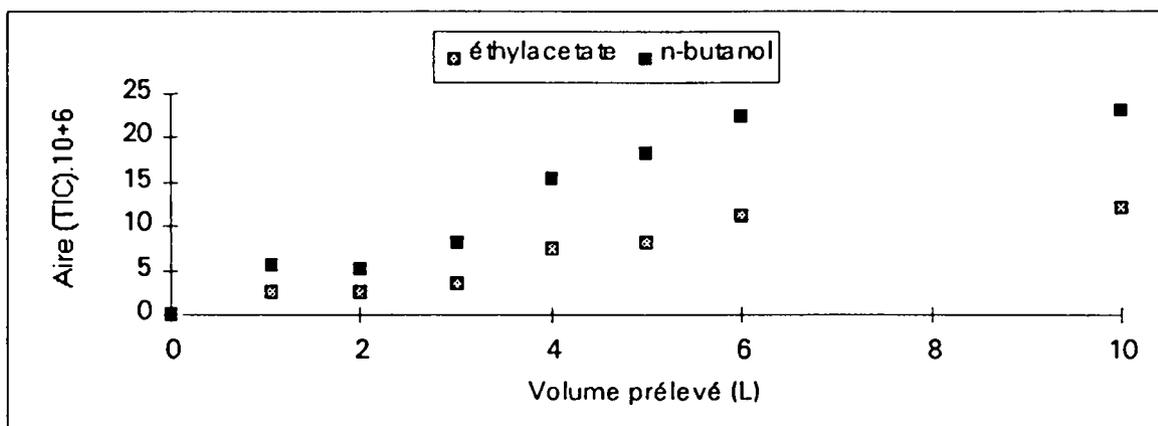


Figure 42 : Volume de perçage du n- butanol et de l'éthylacetate

Puis pour les autres, à partir du Pentanal, on est dans le bas de la courbe donc loin du volume de perçage ; tous ces composés sont bien retenus par le Tenax (figure 43) Nous présentons ici le volume de perçage du 1,4-dioxane. Les autres figures sont en annexe IV.

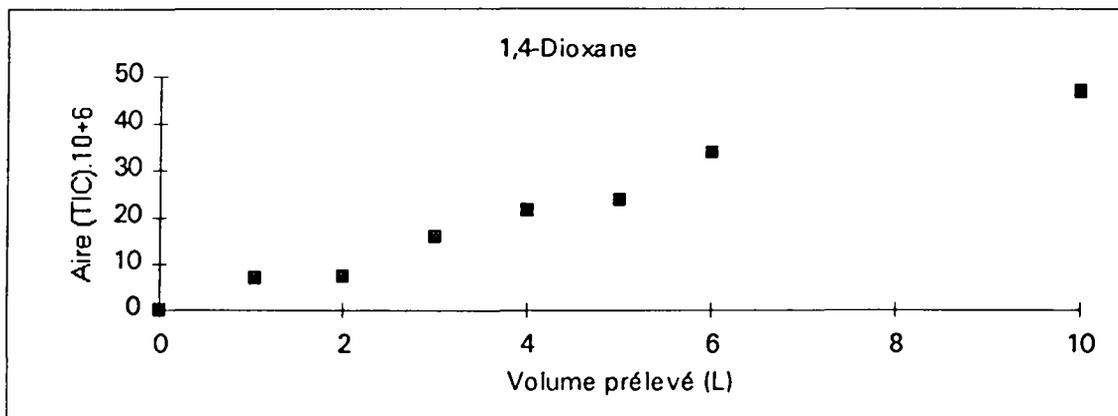


Figure 43: Volume de perçage du 1,4-dioxane

En conclusion le volume de perçage des composés polaires contenant plus de cinq atomes de carbones est supérieur à 10 litres .

14.5. Linéarité

La linéarité en mode injection seringue est moins évidente. Elle a été étudiée sur des concentrations allant jusqu'à 120 μg . Certains composés présentent une linéarité jusqu'à 80 μg et d'autres jusque 120 μg . Le méthanol et l'éthanol sont des composés très volatils, leur étalonnage donne une linéarité moyenne jusqu'à 80 μg (figure 44 et 44 bis).

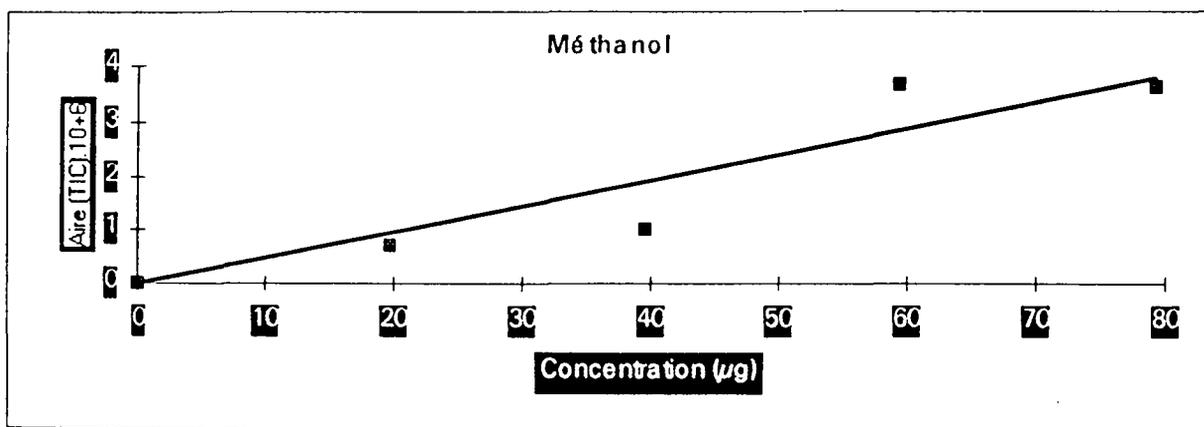


Figure 44 : Etalonnage en mode seringue du méthanol

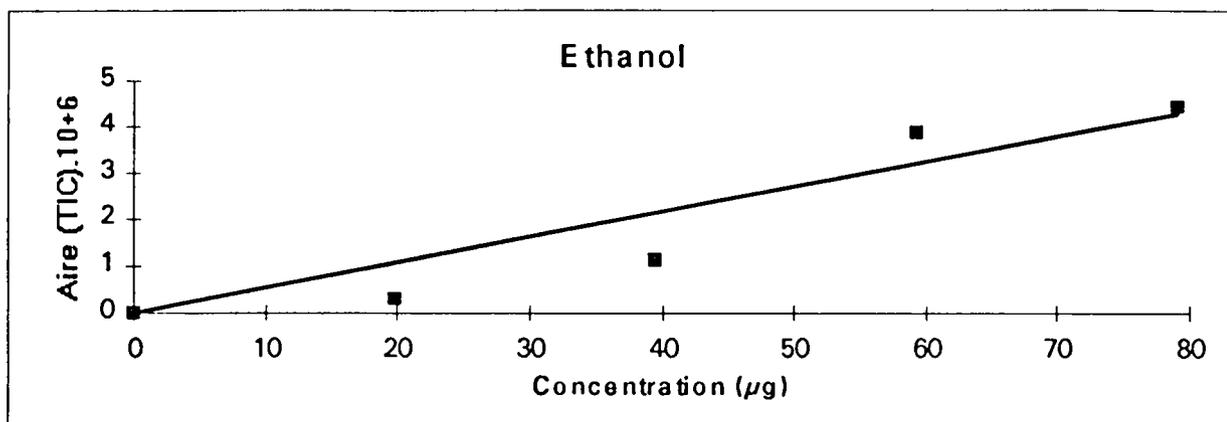


Figure 44 bis : Etalonnage en mode seringue de l'éthanol

Les autres composés polaires comme l'acétone, le méthyléthylcétone, l'éthylacetate, le 1,4-dioxane et le méthylisobutylcétone ont un comportement plus linéaire jusqu'aux concentrations de l'ordre de 100 µg (figure 45, 45 bis et 46).

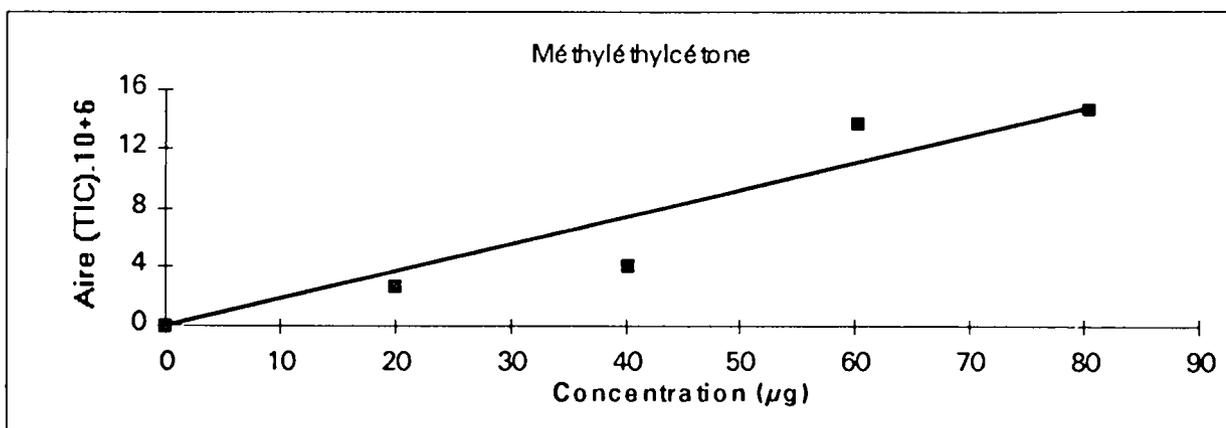
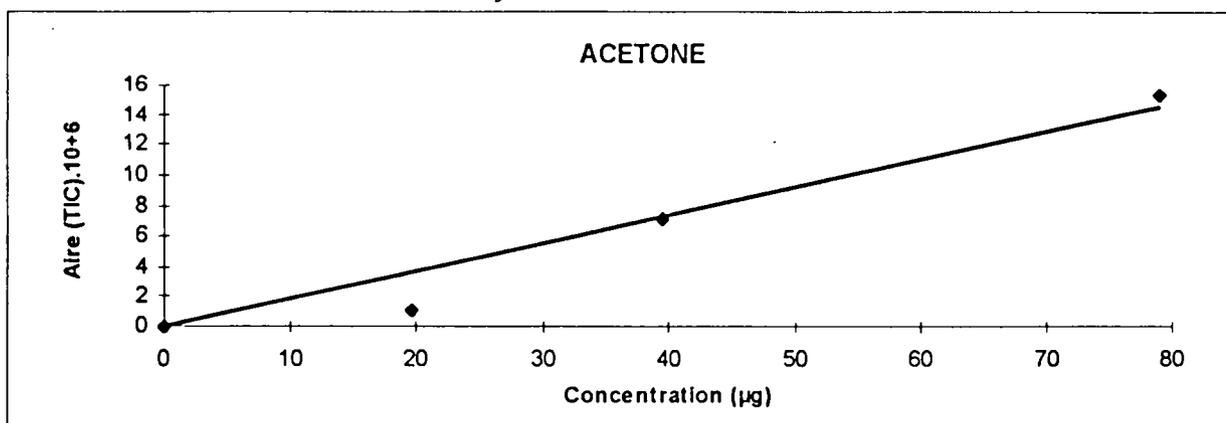


Figure 45 : Etalonnage en mode seringue de l'acétone, du méthyléthylcétone

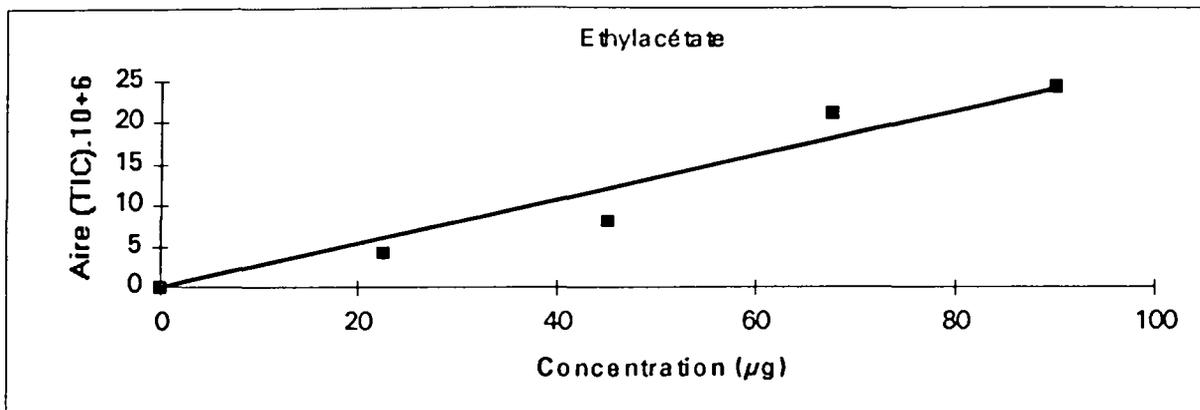


Figure 45 bis : Etalonnage en mode seringue de l'éthylacetate

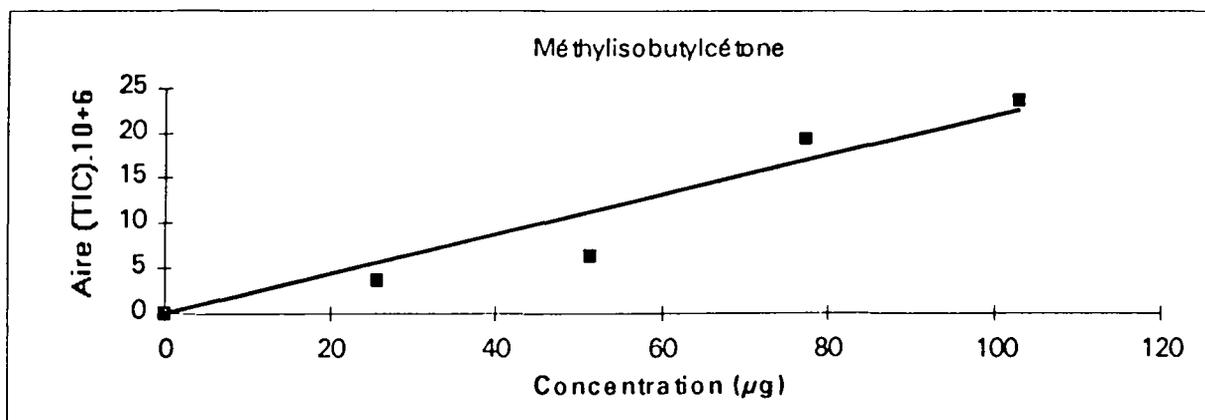
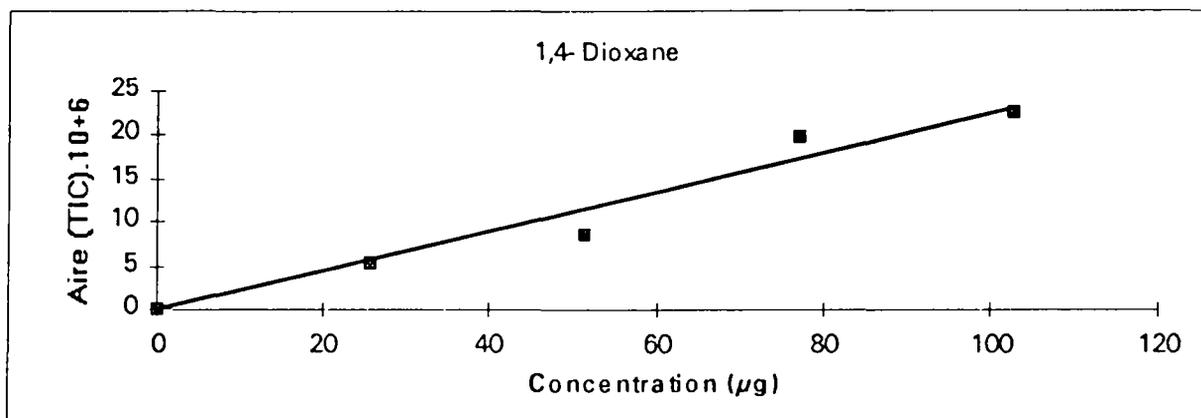


Figure 46 : Etalonnage en mode seringue du 1,4-dioxane et du méthylisobutylcétone

Les composés comme le pentanol et l'hexanal ont une bonne linéarité jusqu'à une concentration de 80 µg (figure 47). Nous constatons que la réponse du détecteur est légèrement plus importante pour le pentanol que pour l'hexanal. Quant à la réponse du butanol, elle est moins importante que celle du pentanol et la linéarité est moins évidente sur la même gamme de concentrations.

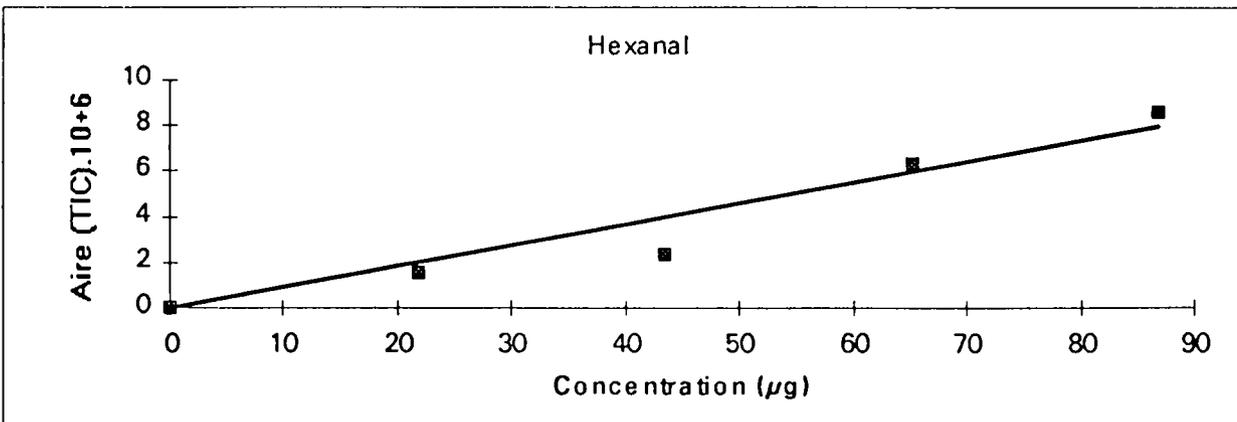
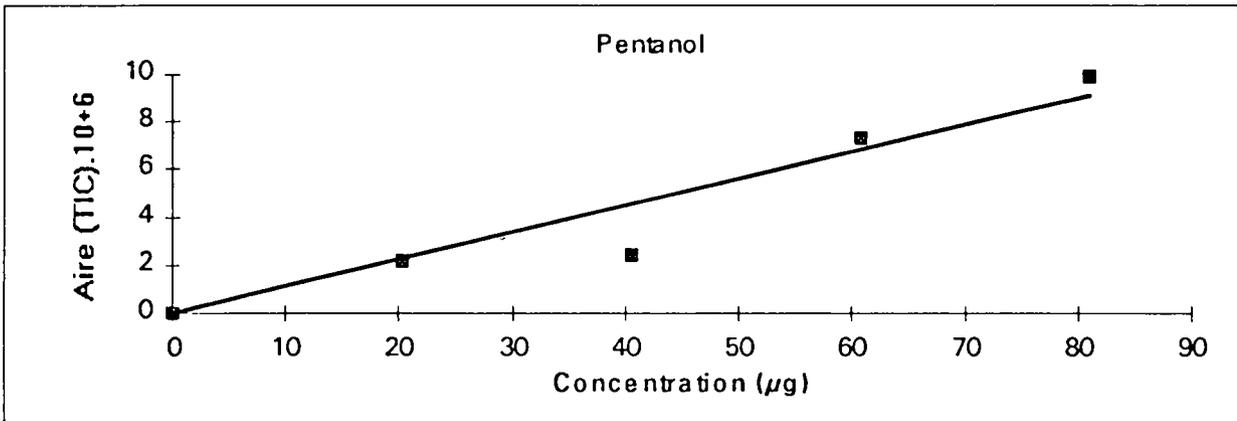
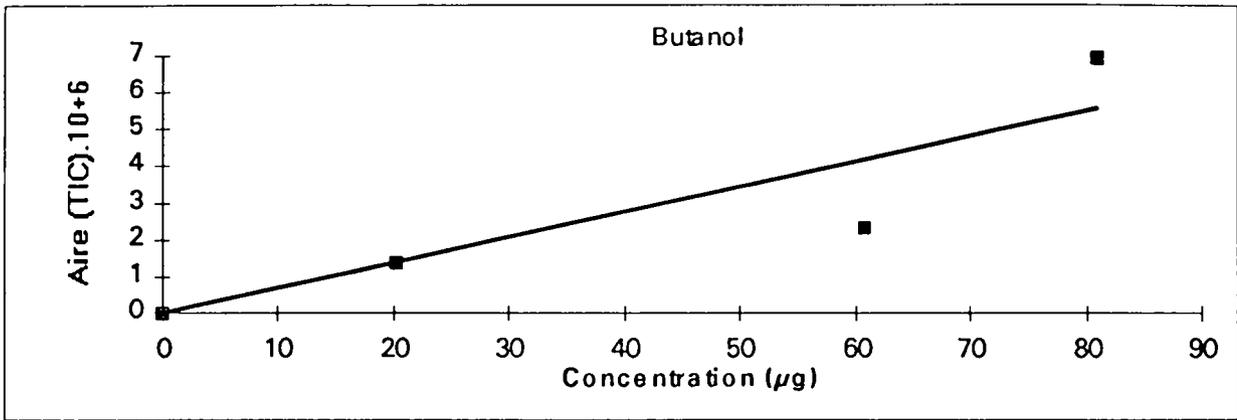


Figure 47 : Etalonnage en mode seringue du butanol, du pentanol et de l'hexanal

Les composés polaires contenant plus de cinq atomes de carbone sont moins volatils que ceux déjà étudiés et présentent une très bonne linéarité surtout pour le furfural, le benzaldéhyde et l'acétophenone pour la gamme d'étalonnage choisie (figure 48).

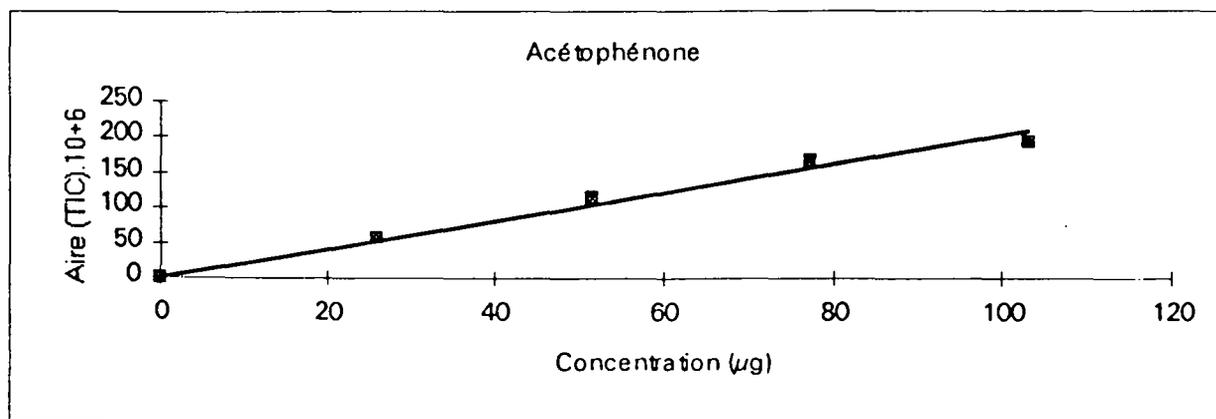
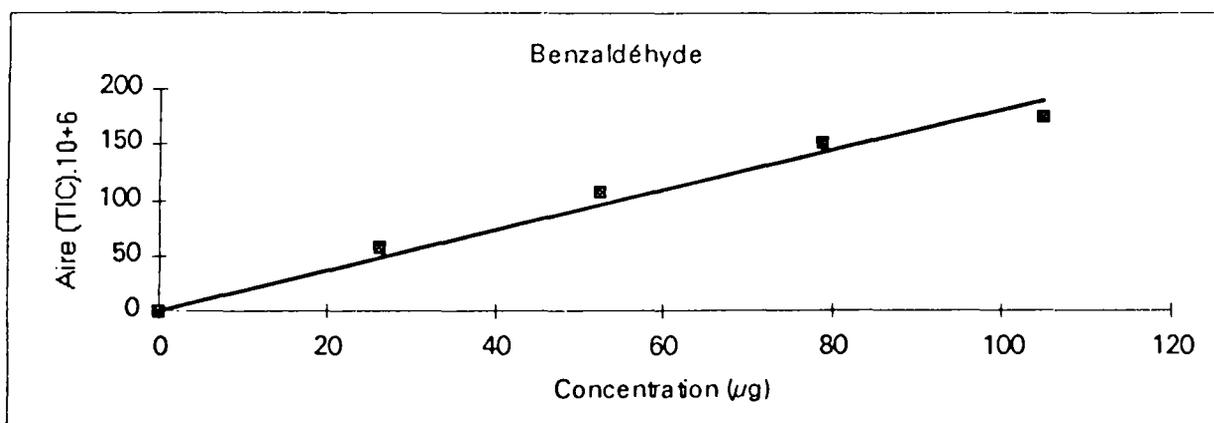
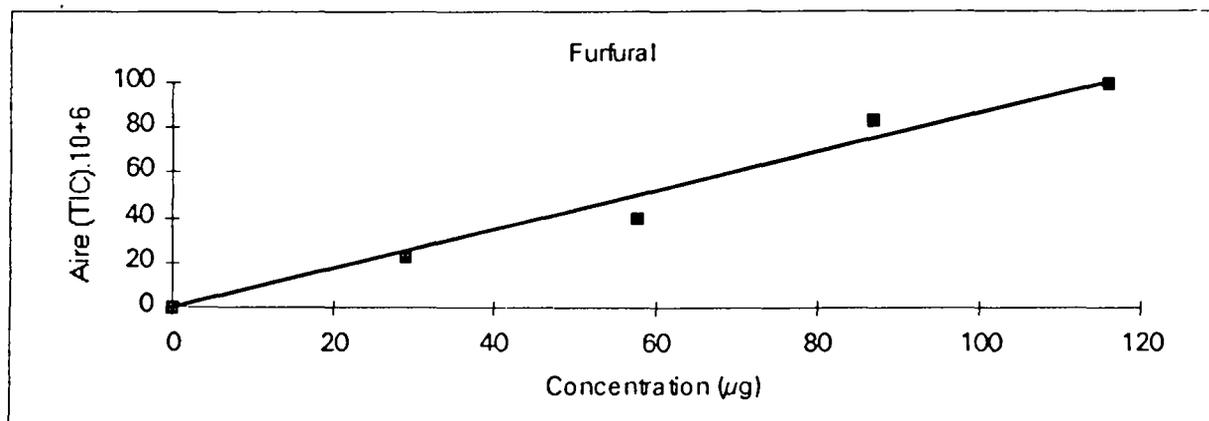
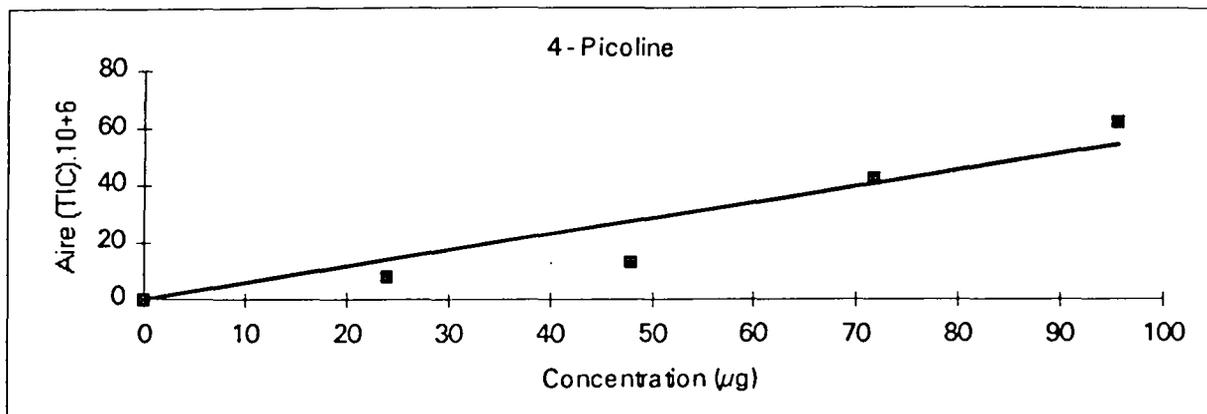


Figure 48 : Etalonnage en mode seringue de certains composés polaires

15. Quantification des composés sans étalons

Dans l'atmosphère, nous pouvons rencontrer une gamme très large d'hydrocarbures et nous avons bien détaillé l'importance accordée à leur spécification et leur quantification. Or, dans certains cas, les étalons ne sont pas disponibles dans le commerce ou au laboratoire. Il faut donc estimer avec le moins d'erreurs possibles la masse du composé détecté par comparaison de son signal avec celui d'un constituant étalon de structure voisine.

L'intégration du signal émis par le détecteur fournit la surface des pics reliée directement à la masse de chacun des composés détectés. L'estimation des coefficients de réponse des produits sans étalon est le résultat de lois établies sur des étalons de la même famille disponibles dans le commerce. Connaissant l'aire du pic ainsi que son facteur de réponse estimé, nous pouvons déduire la quantité du composé détecté. Par exemple, nous avons déterminé par étalonnage le coefficient de réponse du 1, 3, 5 triméthylbenzène et nous considérons le même pour les autres triméthylbenzènes.

L'utilisation des coefficients de réponse nous permettrait de réaliser très rapidement sur le terrain une analyse semi quantitative par étalonnage d'un seul composé. La détermination du coefficient de réponse de celui-ci permet la déduction des coefficients de réponse d'autres produits à l'aide des rapports préétablis au laboratoire. Les coefficients de réponse de différents composés : aromatiques, alcanes et alcènes sont obtenus à l'aide du spectromètre de masse mobile.

15.1. Les coefficients de réponse des composés aromatiques

Les coefficients de réponse ont été ici validés par la réalisation de quatre étalonnages espacés dans le temps, pour cela la surface de l'ion caractéristique 91 a été utilisée (figure 49). Le tableau XIV représente les composés étudiés et le coefficient de réponse de chacun d'entre eux obtenu pour les différents étalonnages.

Composés	Nbre de carbone	Coefficient de réponse [unité de surface/ng].10 ⁴			
		Mar-96	Juil-96	Nov-96	Déc-96
Toluène	7	4,7210	4,4890	6,1400	4,04
Ethylbenzène	8	5,7840	6,2960	9,0000	6,29
M-xylène	8	5,3140	6,0090	8,3000	5,7
O-xylène	8	5,8980	6,4680	9,1500	6,39
Cumène	9	0,3301	0,4516	0,7300	0,53
Propylbenzène	9	8,3810	10,2750	15,0400	9,7
Mésitylène	9	0,4872	0,8960	1,2600	0,72
P-cymène	10	1,3590	2,5060	3,7800	2,17
Butylbenzène	10	8,0160	11,3200	16,6300	11,82

Tableau XIV: Coefficients de réponse des aromatiques obtenus à partir de l'ion 91 sur quatre étalonnages.

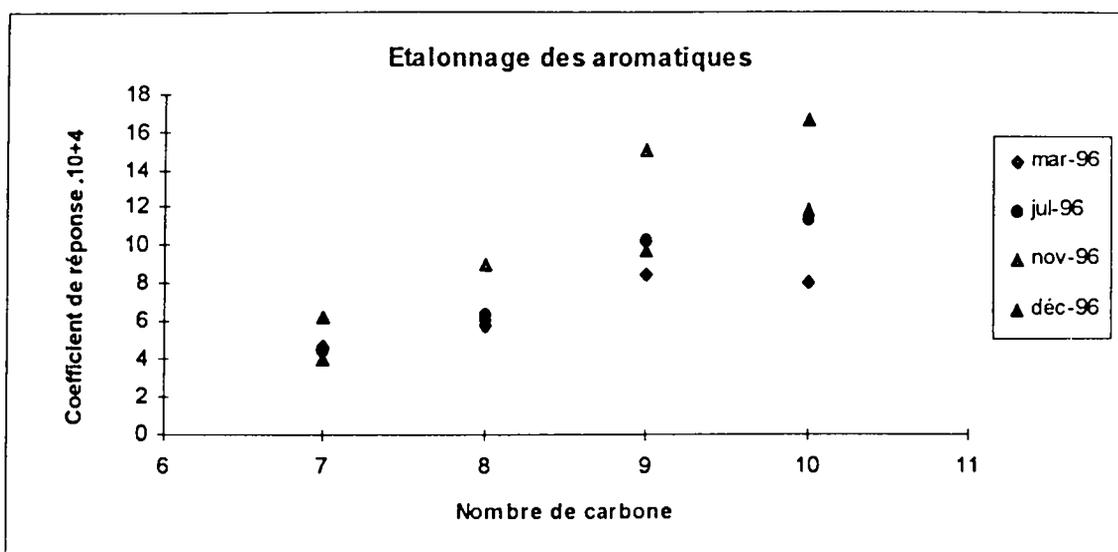


Figure 49 : Coefficients de réponse des aromatiques obtenus à partir de l'ion 91 sur quatre étalonnages.

Les coefficients de réponse de divers composés ont été rapportés à celui du toluène afin d'établir des corrélations possibles permettant de quantifier l'ensemble des composés en n'étalonnant au pire que le toluène. Le tableau XV représente le rapport de coefficient de réponse de chacun de composé étudié, obtenu par rapport à celui du toluène pour les quatre étalonnages. Une moyenne de ces valeurs figure dans la dernière colonne, servant plus tard à déduire les coefficients de réponse des aromatiques en étalonnant au moins le toluène.

Composés	mar-96	jul-96	nov-96	déc-96	moyenne
Toluène	1	1	1	1	1
Ethylbenzène	1,225	1,402	1,466	1,56	1,413
M-xylène	1,125	1,339	1,352	1,41	1,306
O-xylène	1,249	1,441	1,49	1,58	1,44
Cumène	0,07	0,1	0,1189	0,13	0,105
Propylbenzène	1,77	2,29	2,449	2,4	2,227
Mésitylène	0,103	0,2	0,205	0,18	0,172
P-cymène	0,29	0,558	0,616	0,54	0,501
Butylbenzène	1,697	2,522	2,71	2,93	2,465

Tableau XV : Rapports des coefficients de réponse des aromatiques C7-C10 par rapport à celui du toluène.

Les valeurs du rapport de coefficient de réponse comprises entre 0,1 et 3 sont prévisibles par la théorie de fragmentation. Pour les alkyl-benzènes (toluène, éthylbenzène, propylbenzène et butylbenzène), leur ionisation conduit à la formation d'un ion positif. La fragmentation entraîne préférentiellement la perte du plus gros fragment. Ainsi plus la longueur de la chaîne augmente, plus la fragmentation conduira à la perte du groupement alkyl, favorisant la stabilité de l'ion 91.

Nous avons tracé le rapport du coefficient de réponse des différents composés par rapport à celui du toluène, en fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle (figure 50). La valeur des coefficients de réponse des alkyles benzènes à plus longue chaîne pourra ainsi être déduite par extrapolation. Par ailleurs, on remarque que le coefficient de réponse diminuera avec la ramification et que celui-ci est peu influencé par la position des substituants.

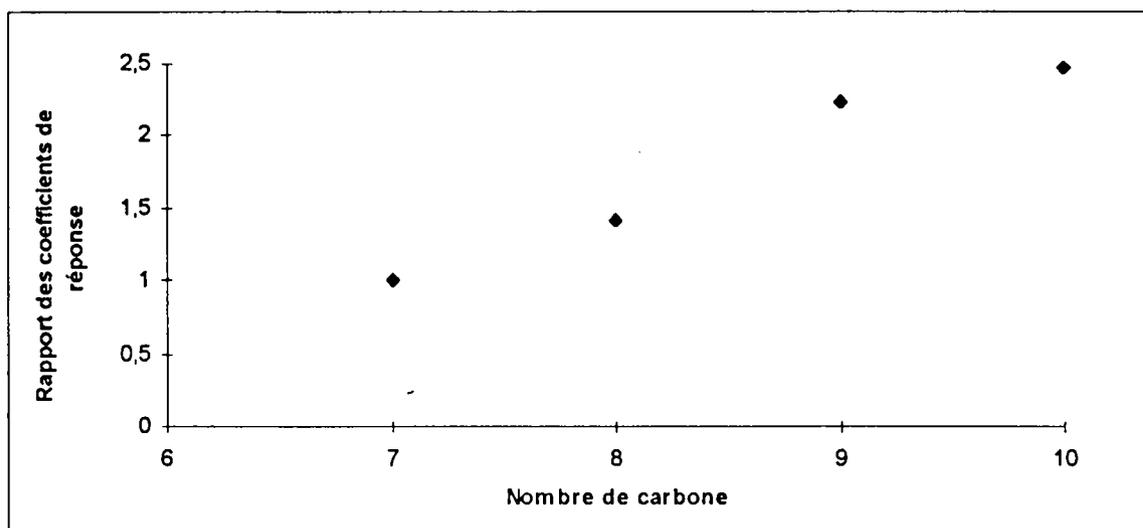


Figure 50 : Rapports des coefficients de réponse des aromatiques C7-C10 par rapport à celui du toluène.

D'autres composés aromatiques (tableau XVI) ont été étudiés pour l'obtention des coefficients de réponses nécessaires à leur quantification. Les coefficients de réponse obtenus par cet étalonnage ont été calculés à partir de la surface du courant ionique total.

Composés	Nombre de carbone	Coefficient de réponse [unité de surface/ng].10 ⁴
styrène	8	1,3500
alpha-méthylstyrène	9	1,3100
1, 2, 4 triméthylbenzène	9	2,4000
tert-butylbenzène	10	1,0800
2-méthylpropylbenzène	10	1,6000
1-méthylpropylbenzène	10	1,9900
p-diisopropylbenzène	12	1,3800

Tableau XVI: Coefficients de réponse des aromatiques obtenus à partir du courant ionique total.

La linéarité de ces composés aromatiques a été examinée et donne une satisfaction jusqu'à des concentrations de l'ordre de 350 ng (figure 51).

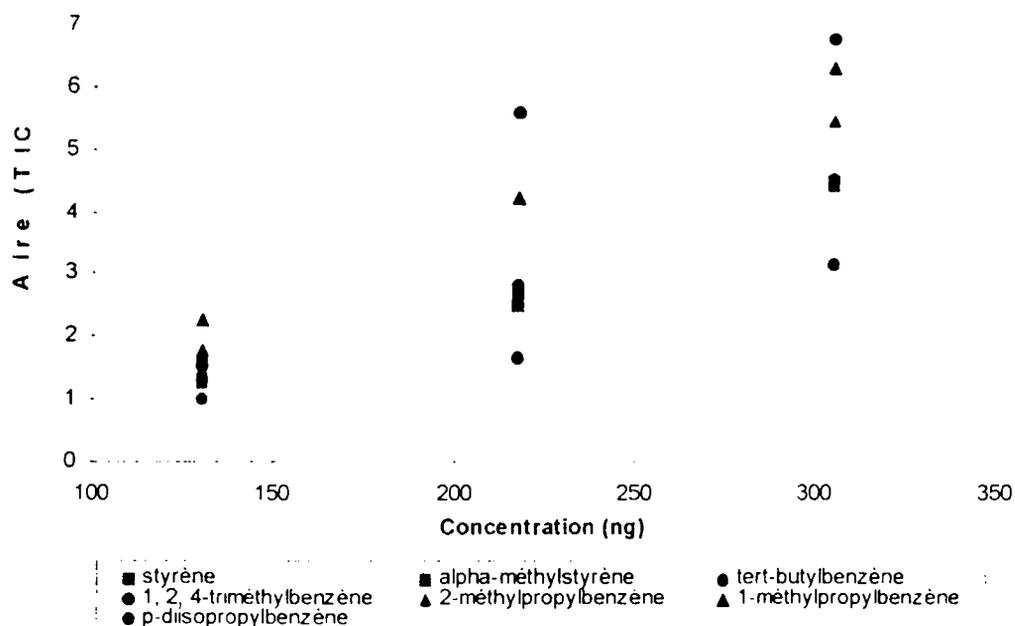


Figure 51 : Linéarité des aromatiques jusqu'à des concentrations de l'ordre 350 ng.

15.2. Les coefficients de réponse des alcanes

Les coefficients de réponse des alcanes ont été étudiés sur plusieurs familles : alcanes ramifiés C6-C9, alcanes linéaires C6-C12 et alcanes linéaires plus lourds C16-C30.

15.2.1. Alcanes ramifiés

Les alcanes ramifiés traités ici comportent des groupements méthyle, diméthyle et triméthyle (tableau XVII). Pour l'étude des coefficients de réponse nous avons pris l'ion 57 caractéristique des alcanes mais qui n'est pas majoritaire pour tous.

Composés	Nbre carbone	Ions caractéristiques	K (ion 57) [unité de surface/ng].10 ⁴
2-méthylpentane	6	71, 43, 57	1,3664
3-méthylpentane	6	57, 41, 43	14,144
3-méthylhexane	7	43, 57, 71	13,669
3-méthylheptane	8	43, 57, 85	30,672
2, 2-diméthylbutane	6	43, 57, 71	8,0218
2, 4-diméthylpentane	7	43, 57, 85	20,110
2, 3-diméthylpentane	7	56, 43, 42	15,829
2, 5-diméthylhexane	8	42, 43, 57	36,801
cyclohexane	6	84, 56, 41	1,1062
2, 2, 4-triméthylpentane	8	99, 57	43,986
méthylcyclohexane	7	83, 98, 55	1,5895
2, 3, 4-triméthylpentane	8	43, 70, 71	10,080
2, 2, 5-triméthylhexane	9	57, 56, 71	52,863

Taleau XVII : Coefficients de réponse des alcanes ramifiés

Les figures 52 et 52 bis représentent les coefficients de réponse des alcanes ramifiés tracés en fonction du nombre de carbone. Dans la famille des méthyl-alcanes, le 2-méthylpentane, le 3-méthylhexane et le 3-méthylheptane ayant des coefficients de réponse croissants en fonction du nombre de carbone ont été reportés sur le même graphe. Tandis que le 3-méthylpentane qui a un coefficient plus élevé ne figure pas sur ce graphe. Ceci s'explique par l'intensité de l'ion 57 est plus importante pour lui que pour les autres méthyl-alcanes (figure 53). Il en est de même pour les diméthyl-alcanes où seulement le 2,4-diméthylpentane n'est pas représenté graphiquement car son coefficient de réponse est beaucoup plus élevé que les autres.

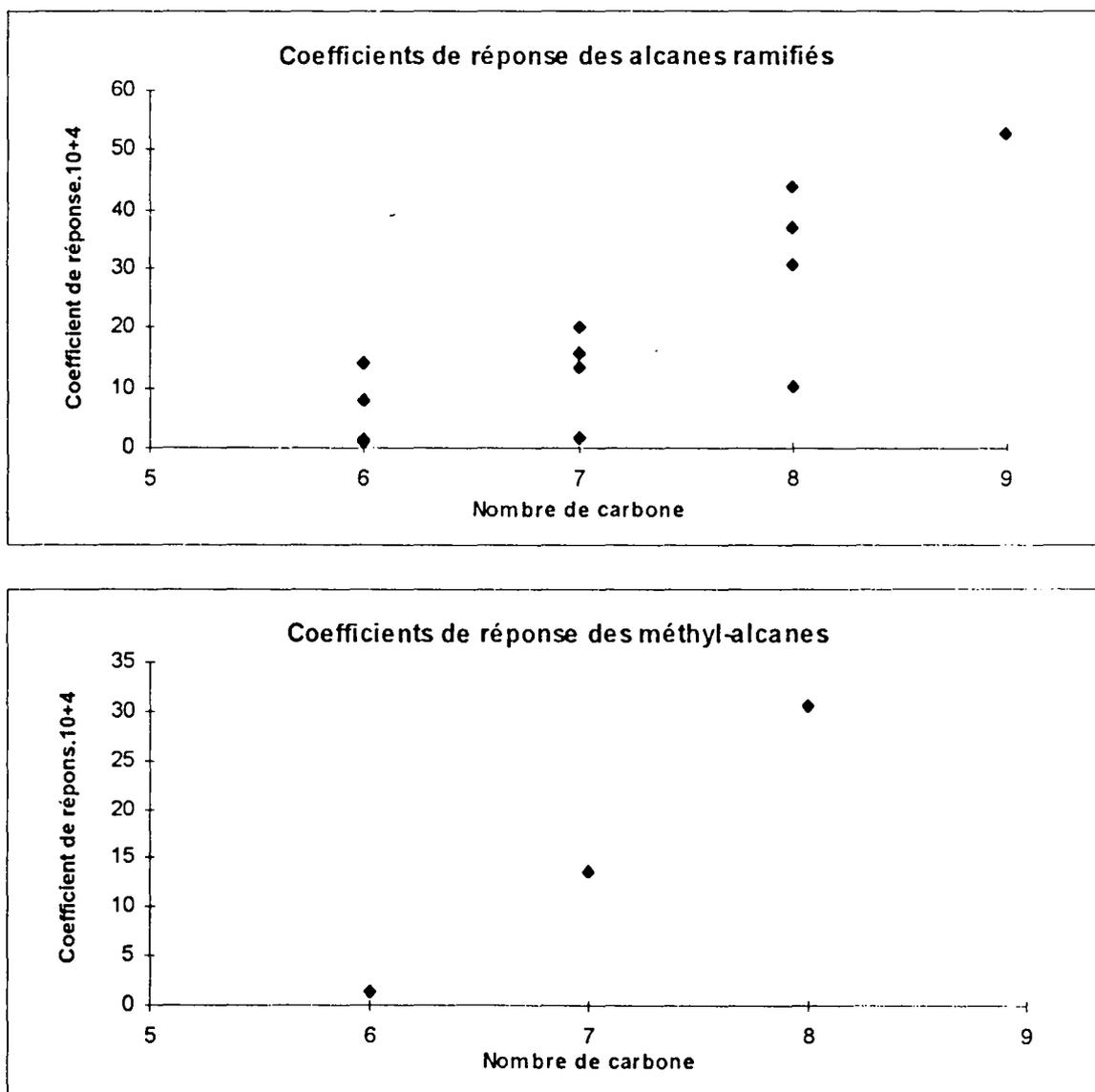


Figure 52 : Coefficients de réponse des alcanes ramifiés

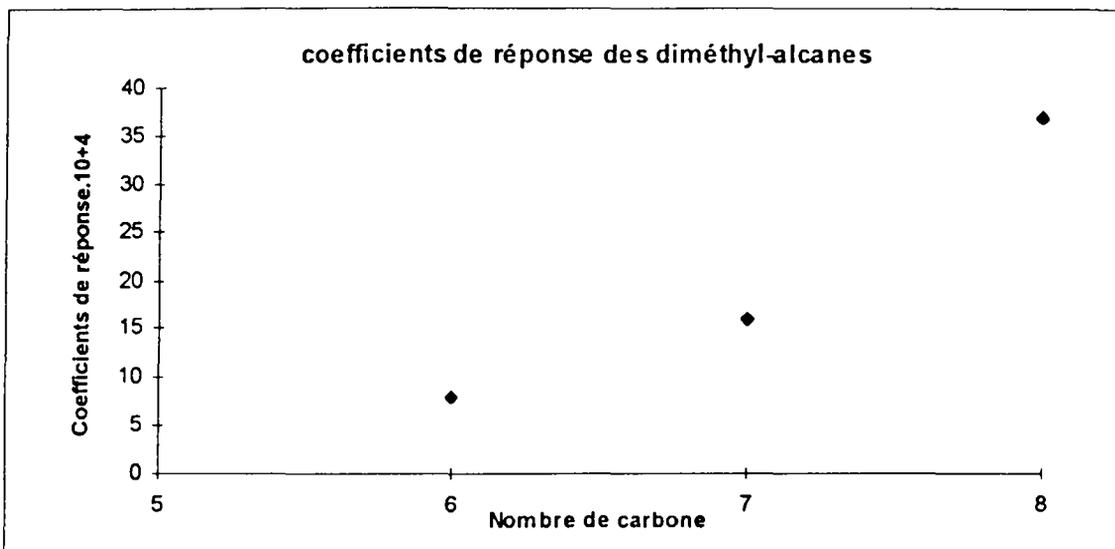


Figure 52 bis : Coefficients de réponse des alcanes ramifiés

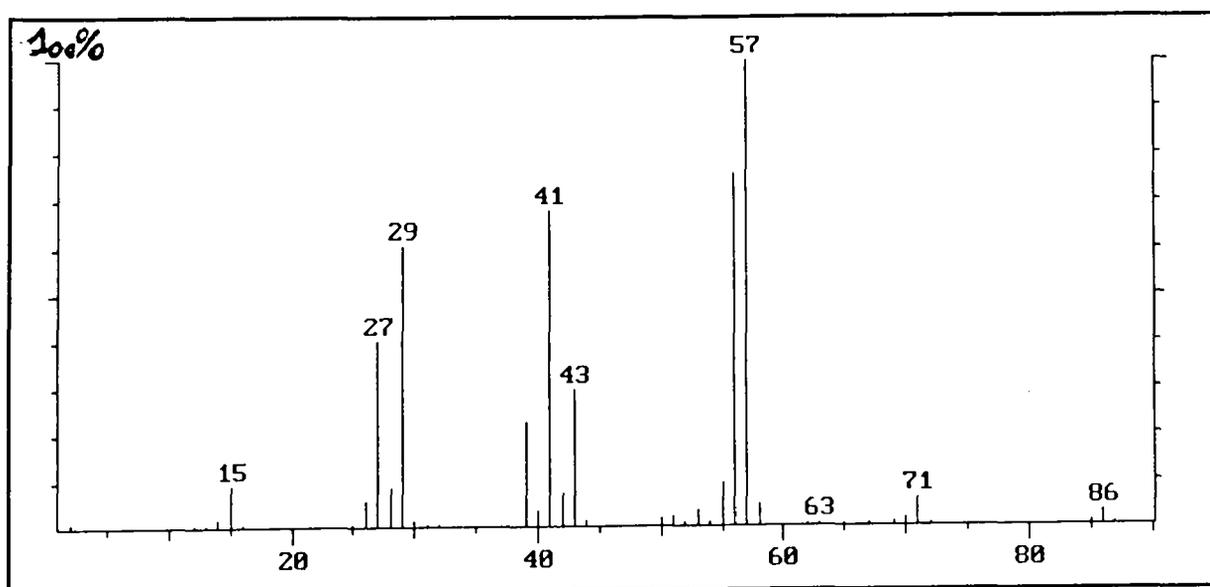


Figure 53 : Spectre de masse du 3-méthylpentane obtenu par le spectromètre quadripolaire.

15.2.2. Alcanes linéaires

15.2.2.1. Alcanes linéaires C6-C12

L'étalonnage est effectué sur des cartouches de tenax par dilution dans un sac Tedlar. La figure 54 montre l'étude du coefficient de réponse des différents alcanes linéaires C6 - C12 en fonction du nombre de carbone, nous avons pris pour cela l'ion 57. Nous constatons que la réponse du détecteur est assez voisine pour l'hexane, pour l'heptane et pour l'octane, ceci peut être dû au piégeage sur les cartouches de tenax. Puis la réponse du détecteur augmente avec le nombre de carbone.

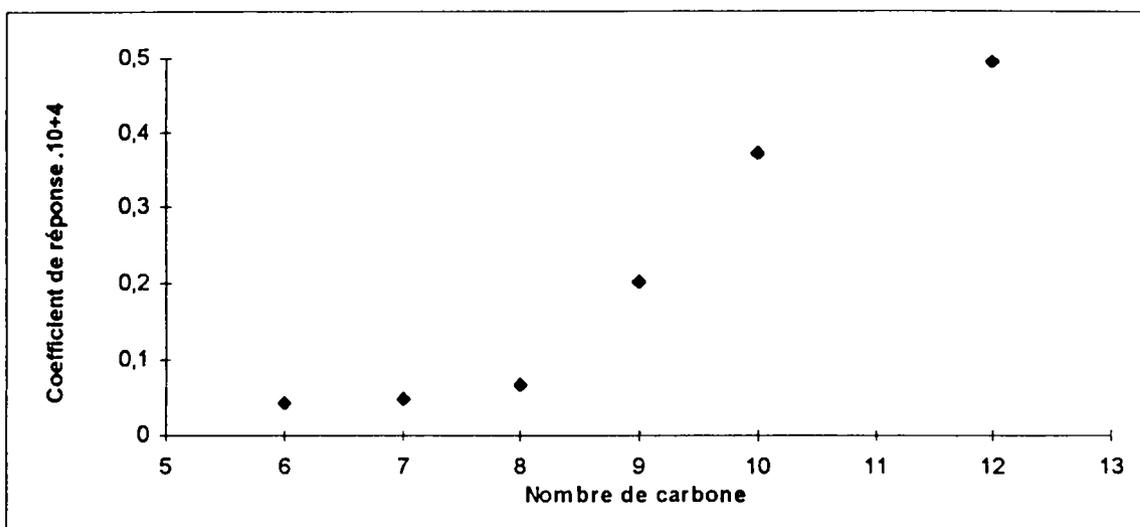


Figure 54 : Coefficients de réponse des alcanes linéaires C6-C12 obtenus par l'ion 57

La même étude que ci dessus a été réalisée à partir du courant ionique total. Le tableau XVIII résume les coefficients de réponse des alcanes linéaires obtenus par l'ion caractéristique 57 et par le courant ionique total.

Composés	K.(ion 57). (unité de surface/ng).10 ⁴	K.(TIC). (unité de surface/ng)).10 ⁴
n - Hexane	0,044	0,271
n - Heptane	0,049	0,314
n - Octane	0,069	0,714
n - Nonane	0,203	1,180
n - Décane	0,372	1,535
n - Dodécane	0,494	1,767

Tableau XVIII : Comparaison des coefficients de réponse des alcanes C6-C12 obtenus à partir de l'ion 57 et du courant ionique total

La comparaison des coefficients de réponse des alcanes linéaires C6 à C12 par le courant ionique total et par l'ion caractéristique 57 donne la même allure présentée par la figure 55. La réponse obtenue par le courant ionique total est plus importante car elle tient compte de l'ensemble des fragments.

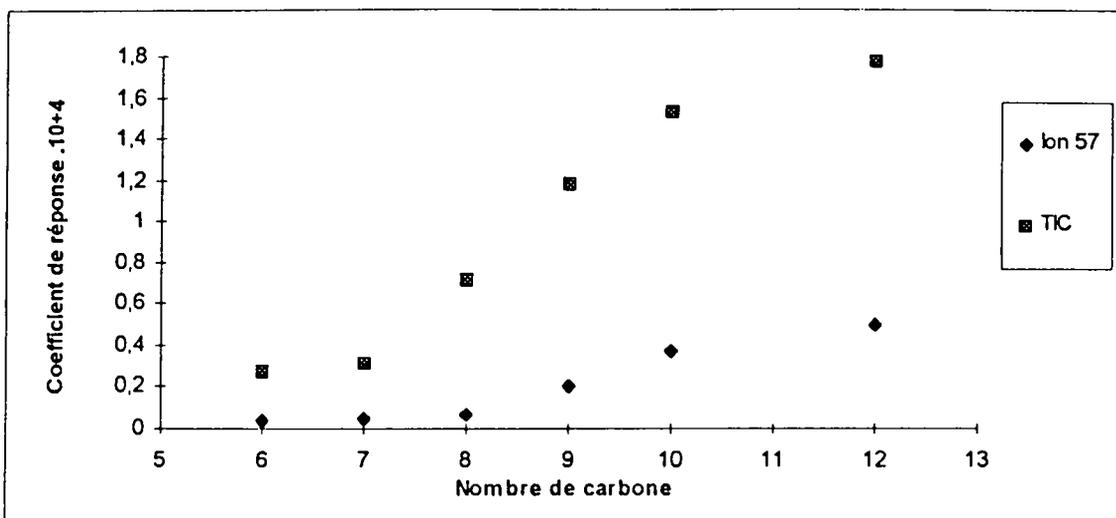


Figure 55 : Comparaison des Coefficients de réponse des alcanes linéaires C6-C12 obtenus par l'ion 57 et par le courant ionique total

15.2.2.2. Alcanes linéaires C16-C30

Une étude sur les alcanes linéaires C16-C30 a été réalisée au laboratoire en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse de paillasse afin de quantifier les constituants du fuel (40), et nous avons ainsi vérifié la linéarité de la réponse du détecteur présentée dans la figure 56. Cette étude a été exploitée pour établir des corrélations possibles entre les coefficients de réponse obtenus à partir du courant ionique total et à partir des principaux ions caractéristiques des alcanes linéaires tels que l'ion 57, 43 et 71 présentés dans le tableau XIX.

Composés	Nombre de carbone	K [unité de surface/ng].10 ⁴			
		TIC	Ion 57	Ion 43	Ion 71
n - Hexadécane	16	905,1	143,3	98,8	91,75
n - Octadécane	18	1053,8	143,5	99,2	95,3
n - Eicosane	20	1154,2	152	110,6	102
n - Docosane	22	1313,1	167,2	119,4	117,5
n - Tetracosane	24	1553,8	192	134,5	135,03
n - Hexacosane	26	1841,1	222	153,8	155,7
n - Octacosane	28	2125,3	249,7	170,8	162,8
n - Triacontane	30	2018,3	254,3	176,8	168,92

Tableau XIX : Coefficients de réponse des alcanes linéaires C16-C30 obtenus à partir du courant ionique total et à partir des ions caractéristiques 57, 43 et 71.

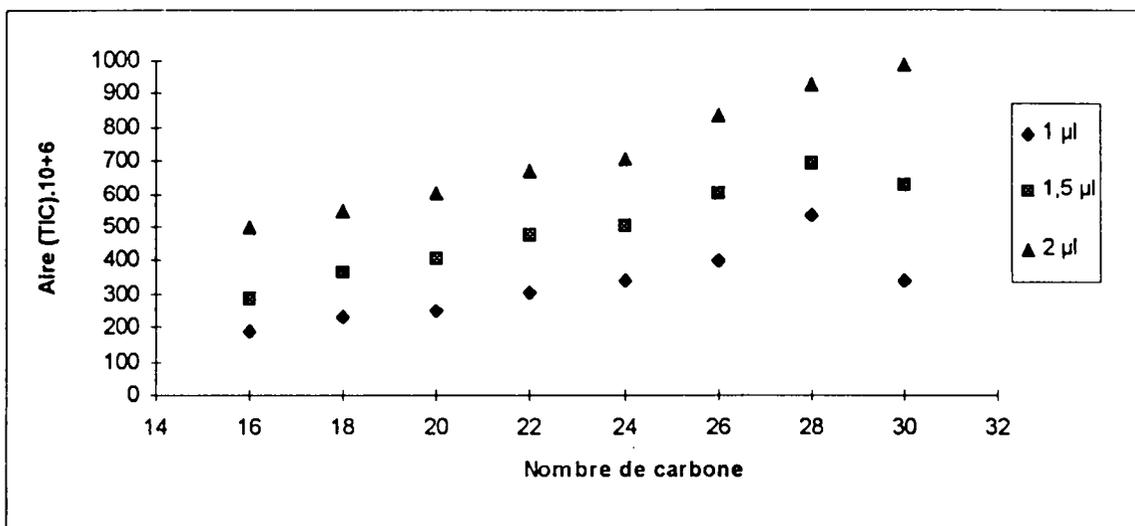


Figure 56 : Etalonnage des alcanes linéaires C16-C30 en GC/MS de pailleasse

Sur la figure 57, nous avons tracé les coefficients de réponse des alcanes linéaires allant de C16 à C30 en fonction du nombre de carbone calculés à partir du courant ionique total et sur la figure 58 les coefficients de réponse obtenus par les 3 ions 57, 43 et 71 caractéristiques des alcanes.

Nous constatons d'après leur spectre de masse obtenu par la trappe ionique que l'ion 57 est majoritaire et puis suivent les ions 43 et 71. Toutefois les coefficients de réponse obtenus à partir de l'ion 43 sont légèrement plus importants que ceux obtenus à partir de l'ion 71, sauf pour le n-tétracosane et pour le n-hexacosane ou les fragments 43 et 71 ont la même intensité (figure 59). Par comparaison de ces coefficients de réponse nous pouvons conclure que l'ion 57 est celui qu'il faut prendre en considération dans la quantification des alcanes car c'est le fragment majoritaire.

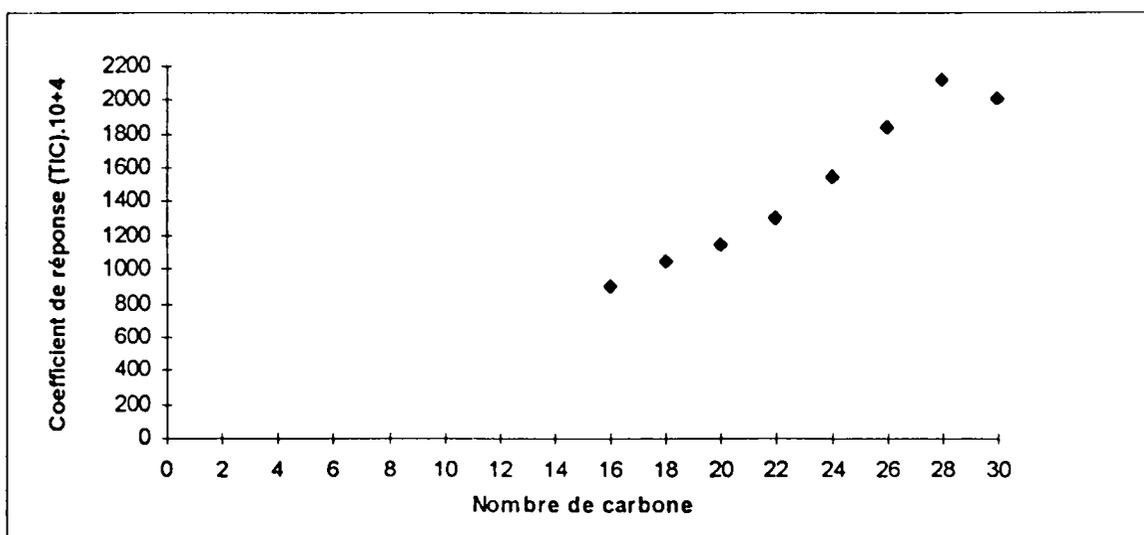


Figure 57 : Coefficients de réponse des alcanes linéaires C16-C30 obtenus à partir du courant ionique total

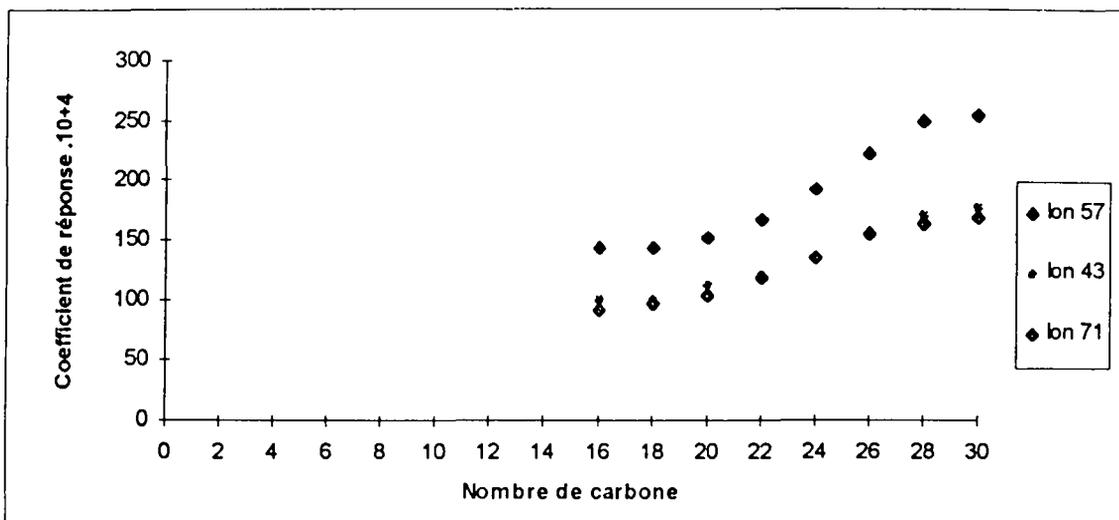


Figure 58 : Coefficients de réponse des alcanes linéaires C16-C30 obtenus à partir des ions 57, 43 et 71.

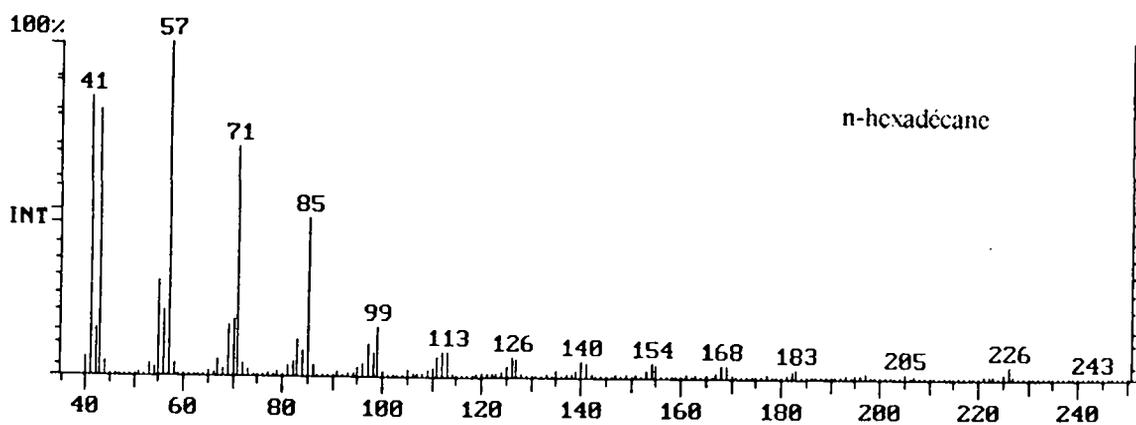
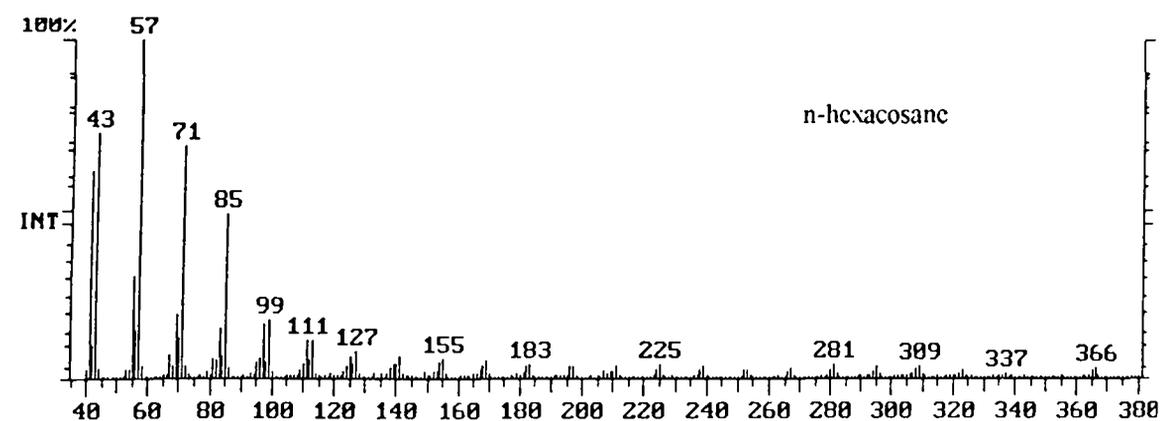


Figure 59 : Spectres de masse du n-hexadécane et du n-hexacosane obtenus par une trappe ionique.

15.3. Les coefficients de réponse des composés polaires

Ils ont été déterminés à partir de l'étalonnage effectué auparavant par le mode injection seringue des composés déjà décrits. Les concentrations de chacun des composés variant entre 20 et 120 μg . Les coefficients des composés polaires sont reportés dans le tableau XX.

Composés polaires	Coefficients de réponse [unité surface/ng]. 10^4
Méthanol	0,0045
Ethanol	0,0060
Acétone	0,0190
Ethylacetate	0,0281
1, 4-Dioxane	0,0233
Méthyléthylcétone	0,0196
Méthylisobutylcétone	0,0233
Butanol	0,0085
Pentanol	0,0121
Hexanal	0,0097
Furfural	0,0887
4-Picoline	0,0612
Benzaldéhyde	0,1962
Acétophénone	0,2182

Tableau XX : Coefficients de réponse des composés polaires

15.3.1. Alcools

Les alcools étudiés sont le méthanol, l'éthanol, le butanol et le pentanol. Les coefficients de réponse obtenus sont assez faibles (figure 60) surtout pour le méthanol et l'éthanol qui sont très volatils et/ou semblent ne pas passer au travers de la membrane en silicone. Cependant les coefficients de réponse augmentent avec le nombre de carbone d'une façon linéaire entre un et cinq atomes de carbone. Ce résultat permettra d'obtenir par extrapolation les coefficients de réponse d'autres composés à plus longue chaîne de la même famille (n-alcools).

15.3.2. Cétones

Les cétones étudiées sont présentées dans le tableau XXI avec les coefficients de réponse correspondants.

Composés	Nombre de carbone	Coefficients de réponse [unité surface / ng].10 ⁴
Acétone	3	0,0190
Méthyléthylcétone	4	0,0195
Méthylisobutylcétone	6	0,0233
Acétophenone	8	0,2182

Tableau XXI : Coefficients de réponse des cétones

Nous avons reporté les valeurs obtenues pour l'acétone, le méthylethylcétone et le méthylisobutylcétone sur le même graphique (figure 61). Etant donné la volatilité de ces composés nous obtenons de faibles coefficients de réponse. L'acétophenone a un coefficient de réponse plus élevé, ceci peut être dû à sa stabilité physique et sa volatilité moindre.

15.3.3. Aldéhydes

Les aldéhydes étudiés sont présentées dans le tableau XXII avec les coefficients de réponse correspondants. Nous ne pouvons établir aucune corrélation entre les réponses de ces composés car ils ont des structures différentes. Néanmoins la présence de cycle a une influence certaine dans les valeurs obtenues pour le furfural et le benzaldéhyde.

Composés	Nombre de carbone	Coefficients de réponse [unité surface / ng] .10 ⁴
Furfural	5	0,0887
Hexanal	6	0,0097
Benzaldéhyde	7	0,1963

Tableau XXII : Coefficients de réponse des aldéhydes

En conclusion, si nous voulons les classer, les coefficients de réponse des cétones sont les plus importants ensuite viennent ceux des alcools et des aldéhydes.

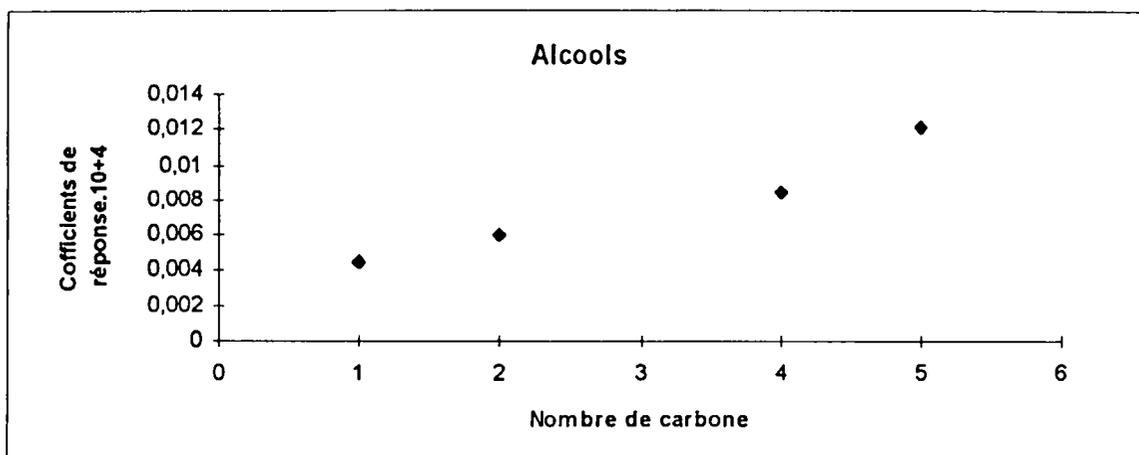


Figure 60 : Coefficients de réponse des alcools.

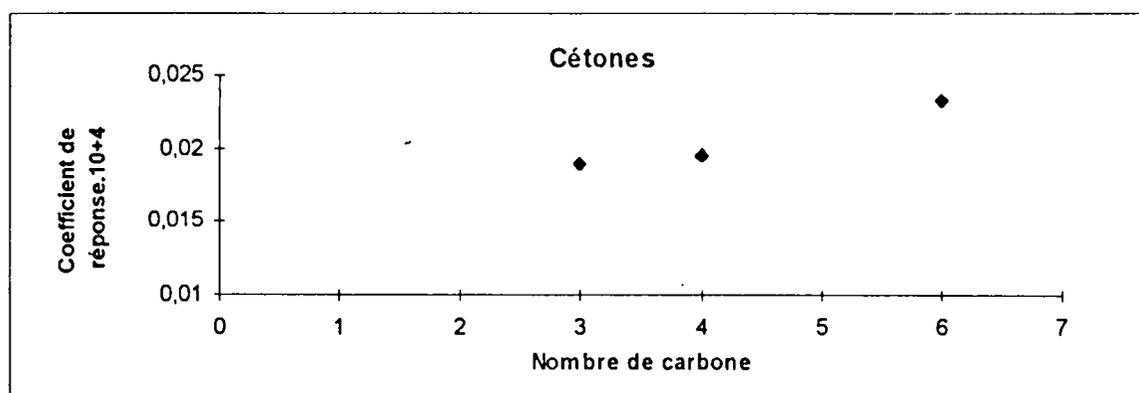


Figure 61 : Coefficients de réponse des cétones.

15.4. Les rapports de coefficients de réponse

Une série d'expériences menées dans les mêmes conditions chromatographiques et spectrométriques, nous ont permis de déterminer des rapports de coefficients de réponse par rapport à celui du toluène ($K_x/K_{\text{toluène}}$). Ils ont été obtenus à partir de l'étalonnage par le mode injection seringue de composés aromatiques, d'alcane et d'acétone. Ces composés sont souvent rencontrés dans les effluents gazeux. Les ions caractéristiques ont été utilisés pour calculer ces coefficients, l'ion 91 pour les aromatiques, l'ion 78 pour le benzène, l'ion 57 pour les alcanes et l'ion 43 pour l'acétone. Pour le styrène coélué souvent avec l'o-xylène, nous avons aussi calculé les $K / K_{\text{toluène}}$ des ions caractéristiques 78 et 104 et qui sont respectivement égales à 0,5 et 0,64. De même pour l'acétone, $K(\text{TIC}) / K_{\text{toluène}} = 0,38$ et $K(58) / K_{\text{toluène}} = 0,05$.

Le tableau XXIII contient les composés étudiés, leur coefficient de réponse (K_x) ainsi que le rapport de coefficient de réponse par rapport à celui du toluène ($K_x/K_{\text{toluène}}$). Ces rapports nous permettent dorénavant de déduire les coefficients de réponse de composés étudiés ainsi que d'autres de la même famille structurale par étalonnage au moins du toluène. Cette

démarche rapide nous fait gagner beaucoup de temps et aboutit à une semi-quantification qui reste quand même fiable et crédible.

Composés	Ion caractéristique	$K_x \cdot 10 + 4$ [unité de surface/ng]	K_x / K toluène
Benzène	78	2,43	0,6
Toluène	91	4,04	1
Ethylbenzène	91	6,29	1,56
M-xylène	91	5,7	1,41
O-xylène	91	6,39	1,58
Cumène	91	0,53	0,13
Propylbenzène	91	9,7	2,4
Mésitylène	91	0,72	0,18
P-cymène	91	2,17	0,54
Butylbenzène	91	11,82	2,93
Styrène	91	0,12	0,03
Alpha-méthylstyrène	91	0,41	0,1
2-méthylpropylbenzène	91	6,5	1,61
1-méthylpropylbenzène	91	0,95	0,23
p-diisopropylbenzène	91	1,57	0,39
Isooctane	57	2,98	0,74
Octane	57	3,46	0,86
Undécane	57	18,86	4,67
Dodécane	57	23,28	5,76
Tridécanne	57	16,36	4,05
Tétradécane	57	17,32	4,29
n - Hexadécane	57	21,68	5,37
n - Octadécane	57	23,19	5,74
n - Eicosane	57	22,39	5,54
n - Docosane	57	17,08	4,23
Acétone	43	0,6	0,15

Tableau XXIII : Rapports de coefficients de réponse des aromatiques, des alcanes et de l'acétone par rapport à celui du toluène.

16. Conclusion

En conclusion des travaux exposés dans ce chapitre, nous avons déterminé les conditions nécessaires pour le prélèvement et l'analyse des composés organiques volatils à l'émission, à partir de l'échantillonnage et jusqu'à la quantification.

Pour le prélèvement, nous avons adopté d'une façon systématique la mise d'une cartouche de garde, en série de la cartouche de prélèvement. Ceci permet de vérifier que la totalité de l'air échantillonné est piégé par la première cartouche et c'est pratiquement le cas pour la majorité des

campagnes de mesures. Quant à l'utilisation des adsorbants, le tenax TA et les carbotrap B et C sont ceux utilisés pour la mise au point des conditions d'échantillonnage des HC lourds, dans ce cas les volumes de perçage sont supérieurs à 6 litres. Le carbosieve SIII quant à lui sert au piégeage des HC légers dont le volume de perçage est alors supérieur à 750 ml.

Pour l'analyse par GC/MS, nous avons étudié la procédure de stabilisation du spectromètre. L'échauffement de l'appareil pendant quelques heures permet de conditionner les différentes parties électroniques. Ensuite, un tune s'avère nécessaire pour calibrer l'échelle de masse et les paramètres de la source d'ionisation. Enfin l'injection d'un étalon permet de nous situer par rapport aux conditions optimum de travail. Une fois que nous nous sommes affranchis de cette étape relativement réduite par rapport à un GC/MS de paillasse, nous analysons les COV selon les conditions de l'annexe III. Ces dernières sont un compromis entre une résolution correcte et un gain de temps d'analyse sur sites.

Les arrêts fréquents de l'appareil, lors des déplacements, rendent assez délicat la reproductibilité des injections et donc la quantification des COV. Pour remédier à cela, nous avons établi une méthode de quantification de COV. Des études d'étalonnage nous ont permis de dégager des lois entre les coefficients de réponse d'une même famille chimique par rapport à un composé sélectionné. Par conséquent, l'étalonnage de ce dernier permet de déduire les K_x des autres composés. Des rapports de $K_x/K_{\text{toluène}}$ ont été aussi établis pour les composés courants comme les alcanes entraînant la connaissance des K_x par l'étalonnage du toluène uniquement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **GODIN F.**
Les évolutions réglementaires en matière de lutte contre les émissions de composés organiques volatiles (COV).
Air Pur, numéro 50, pages 19 - 24, 1996.
- (2) **KNOEPEL M., VERSINO B., SCHLITT M., PEIL A., SCHAUBENBURG H. and VISSERS H.**
Organics in air; Sampling and identification.
Commission of European Communities, joint research center, ISPRA establishment, Chemistry division, 2100 ISPRA, Italy.
- (3) **Ken ichi akiyama.**
Collection of exhaust hydrocarbons by a heated stainless steel canisters and a heated stainless steel syringe.
International Congress and Exposition, Détroit, Michigan, 28 février-3 mars, 1994. N° 3781.
- (4) **Mc CLENNY W.A., PLEIL J.D., EVANS G.F., OLIVER K.D., HOLDREN M.W. and WINBERRY W.T.**
Canister - based method for monitoring toxic VOCs in ambient air.
J. Air Waste Manag. Assoc., 1991, 41, 10, 1308.
- (5) **GHOLSON A.R., JAYANTY R.K.M. and STORM JF.**
Evaluation of aluminium canisters for the collection and storage of air toxics.
Anal.Chem., 1990, 62, 1989.
- (6) **RUDOLPH J., ENHALT H., KHEDIN A. and JEBSEN C.**
Determination of C2-C5 hydrocarbons in the atmosphere at low parts per 10^9 to high parts per 10^{12} levels.
J. Chromtagr., 1981, 217, 301.
- (7) **GUENIER J.P. et MULLER J.**
Echantillonnage des polluants gazeux. Etude de l'adsorption sur charbon actif.
Cahiers de notes documentaires n° 103, 2ème trimestre 1981.
- (8) **PLEID JD, OLIVER K.D. and Mc CLENNY W.A.**
Enhanced performance of Nafion dryers in removing water from air samples prior to gas chromatographic analysis.
JAPCA, 37, 244-248, 1987.

- (9) **ZLATKIS A., GHAOUI L., WEISNER S. and SHANFIELD H.**
A new adsorbant for trace level organic contaminant.
chromatographia, 20, 6, 263 - 270, 1981.
- (10) **BERTONI G., BRUNER F., LIBERTI A. and PERRIN C.**
Some critical parameters in Collection, recovery and gas chromatographic
analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbants.
J. of chromatography, 203, 263 - 270, 1981
- (11) **RIBA M.L., RANDRIANALIMANANA E., MATHIEU J., TORRES L.
and NAMIESNIK J.**
Preconcentration of atmospheric terpenes on solid sorbents.
Inter. J. Anal. Chem., 19, 133 - 143, 1985
- (12) **IOFFE B.V., ISIDOROV V.A., ZENKEVICH I.G.**
Certain regularities of volatile organic pollutants in the urban atmosphere.
Envi. Sci. Technol., 13, 7, 864 - 868, 1979
- (13) **RIBA M.L., RANDRIANALIMANANA E., TORRES L. and MATHIEU J.**
Concentration of terpenes on solid sorbents. A new method for
determining the overall efficiency.
Chromatographia, 17, 9, 497 - 500, 1983
- (14) **SUPELCO, Inc**
Carbotrap an excellent adsorbant for sampling many airborne contaminants.
GC Bulletin 846C, 1986.
- (15) **BETZ W.R.**
Supelco, Inc., PA 16823 - 048
- (16) **PRZYJAZNYA**
Preconcentration of volatile organic compounds from the atmosphere on
selected porous polymers.
Journal of chromatography, 333, 327 - 336, 1985.
- (17) **RIBA M.L., TSIROPOULOS N. and TORRES L.**
Efficiency of adsorption - desorption of volatile compounds : application
to isoprene on tenax GC.
Journal of chromatography, 437, 139 - 146, 1988.
- (18) **BROWN R.H. and PURNELL C.J.**
Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient
atmospheres : the performance of a tenax GC adsorbant tube.
Journal of chromatography, 178, 79 - 90, 1979.
- (19) **MATHIEU J., GROB R., BIZUICK M. et LAROCHE J.**
Contrôle des polluants organiques volatils de l'atmosphère aux alentours
d'une zone industrielle par thermodésorption et analyse GC/MS.

- (20) **WALLING J.F., BUNGARNER J.E., DRISCOLL D.J., MORRIS C.M., RILEY A.E. and WRIGHT L.H.**
Apparent reaction products desorbed from tenax used to sample ambient air.
- (21) **CICCIOLI P., BRANCALEONI A., CECINATO A., DIPALO C., BRACHETTI A. and LIBERTI A.**
Gas chromatographic evaluation of the organic compounds present in the atmosphere at trace levels with the aid of carbopack B for preconcentration of the sample.
Journal of chromatography, 351, 433 - 449, 1986.
- (22) **BETZ W.R., MAROLDO S.G., WACHOB G.D. and FIRTH M.C.**
Characterization of carbon molecular sieves and activated charcoal for use in airborne contaminant sampling.
Ann. Ind. Hyg., Assoc. J., 50, 4, 181 - 187, 1989.
- (23) **BETZ W.R. and SUPINA W.R.**
Use of thermally modified carbon black and molecular sieve adsorbants in sampling air contaminants.
non référencé.
- (24) **CICCIOLI P., CECINATO A., BRANCALEONI E., FRATTONI M. and LIBERTI A.**
Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography mass spectrometric for the analysis for polar and non polar C4-C14 hydrocarbons involved in photochemical smog formation.
Journal of high resolution chromatography, 15, 75 - 84, 1992.
- (25) **BIRGIT NOLKE and GOKHAN BAYKUT**
Analysis of volatile organic compounds using a mobile GC/MS.
Presented at the Field Screening Methods Conference, feb. 22-24, 1995, Las Vegas.
- (26) **GOKHAN BAYKUT and JOCHEN FRANZEN**
Mobile mass spectrometry ; a decade of field applications.
Anal. chem., Vol. 13, n° 7, 1994.
- (27) **GOKHAN BAYKUT**
Modular sampling and inlet systems for mobile environmental mass spectrometry.
Anal. chem., Vol. 14, n° 1, 1995.
- (28) **SYDNEY M.GORDON, PATRICK J.CALLAHAN and DONALD V. KENNY**
Direct sampling and analysis of organic compounds in air by membrane introduction and glow discharge ion trap mass spectrometry with filtered noise fields.
Rapid communication in mass spectrometry, Vol. 10, 1038-1046, 1996.

- (29) **AMY J. MADEN and MARK J. HAYWARD**
Sheet materials for use as membranes in membrane introduction mass spectrometry.
Anal. chem., Vol. 68, n° 10, 1805-1811, 1996.
- (30) **ASHOK R. DONGRE and MARK J. HAYWARD**
Characterisation of a membrane interface designed for analytical scale sample introduction into a mass spectrometer.
Analytica chimica acta 327, 1-16, 1996.
- (31) **TAPIO KOTIABO**
On-site environmental and in situ process. Analysis by mass spectrometry.
Journal of mass spectrometry, Vol. 31, 1-15, 1996.
- (32) **C. AMPBELL, S. EVANS, J. WELLBY, P. WATKINS et E. GENIN**
Le détecteur à piégeage d'ions de chromatographie en phase gazeuse : technologie et applications.
Analisis, vol. 16, n° 1, 1988.
- (33) **GRAEVE J., BERTHON F. et PROST M..**
Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse.
Masson, Paris, 1986
- (34) **HOFFMANN, CHARETTE et STROOBANT**
Spectrométrie de masse.
Masson, Paris, 1986.
- (35) **I.N.R.S.**
Prélèvement et analyse de polluants organiques gazeux. Méthode utilisée par l'INRS.
Cahiers de notes documentaires n° 114, 1er trimestre 1984.
- (36) **ANGELO CECINATO and PAOLO CICCIOI**
Volatile organic components (VOC) in atmospheric pollution : a challenge for capillary chromatography.
Annali di chimica, 85, 1995.
- (37) **VELDT C.**
Emissions of SO_x, NO_x, VOC and CO from east european countries.
Atmospheric Environment, Vol. 25a, n° 12, pages 2683-2700, 1991.
- (38) **CAZIER F., CORNILLE A. et DECHAUX J.C.**
Campagne préliminaire de mesures de COV dans le dunkerquois.
Rapport d'avancement des travaux, juin 1992.

(39) GRANDOU P. et PASTOUR P.

Peintures et vernis. Techniques et industries.
Hermann, Editeurs des Sciences et des arts, 1988.

(40) DUVEAU O.

Quantification des émissions polluantes primaires, industrielles et urbaines,
dans la région du Dunkerquois, par mesures directes aux sources.
D.E.A. de spectrochimie, Université des Sciences et Technologies de
Lille, juillet 1994.

CHAPITRE III

DESCRIPTION DES CAMPAGNES DE MESURES, IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DE COV

1. Introduction

Le développement considérable des activités industrielles a provoqué un accroissement important de pollutions et de nuisances. La réduction de la pollution atmosphérique est devenue l'un des axes majeurs des politiques de protection de l'environnement. Le conseil des communautés européennes a adopté depuis les années soixante-dix plusieurs directives et arrêtés relatifs à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

Dans le même objectif une étude sur la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote et les composés organiques volatils dans le dunkerquois a été soutenue par l'AREMADEC et le SPPPI en 1991 (8). Dans cette étude, nous nous intéressons particulièrement à la pollution d'origine industrielle et surtout aux composés organiques volatils aux sources d'émissions. Pour mener à bien ce travail, des campagnes de mesures de polluants ont été organisées avec la collaboration des divers grands groupes industriels et la participation du Centre de Recherche sur l'Environnement Industriel du Dunkerquois (CREID) et l'équipe de la Pollution de l'Air et Physico-chimie Atmosphérique de l'USTL.

Dans ce qui suit, nous décrivons la technique de mesure en continu par FID et détaillerons les campagnes de mesure effectuées dans diverses usines, en expliquant les procédés industriels de chacune d'entre elles, les diverses installations où ont eu lieu les prélèvements des COV, les résultats qualitatifs et quantitatifs des composés hydrocarbonés, ainsi qu'une corrélation entre les émissions mesurées et les procédés industriels.

Enfin, nous proposerons des solutions pour la réduction de la pollution atmosphérique qui est l'une des préoccupations de la décennie. La nouvelle loi sur l'air présentée récemment par le ministre de l'environnement Corinne Lepage et la préparation des directives européennes concernent tous les industriels, les collectivités locales ainsi que les acteurs participant à la protection de l'environnement.

2. Mesure des émissions de COV en continu

Il existe une grande variété d'appareils équipés de détecteurs permettant une mesure globale ou spécifique des COV. Généralement, les détecteurs classiques, comme les détecteurs à ionisation de flammes (FID) sont utilisés dans la mesure globale des COV.

Dans la surveillance des Composés Organiques Volatils en sites urbains en France, les réseaux de mesure utilisent la détection à ionisation de flamme pour la mesure en continu des hydrocarbures, technique qui permet d'avoir un suivi des pointes de pollution et des épisodes d'alerte. Néanmoins, les résultats obtenus se sont révélés peu exploitables dans la lutte contre la pollution atmosphérique, il est donc apparu nécessaire de procéder à des analyses fines

des composés organiques présents dans l'atmosphère (aromatiques, halogénés, etc. ...). Diverses campagnes de mesure ont été entreprises dans ce but, dans diverses régions de France (9). Des techniques de prélèvements et d'analyses ont été développées et mises en œuvre pour être complémentaires de l'analyse en continu.

La société environnement S.A. a mis au point depuis deux ans déjà, un analyseur pour les mesures spécifiques de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes. La séparation des différents composés se fait par chromatographie gazeuse et la détection par ionisation de flamme. L'échantillonnage est automatique et continu avec des cycles de 15 à 30 minutes.

Lors des campagnes de mesures de COV organisées dans cette étude, nous avons utilisé la détection à ionisation de flamme (FID) complémentaire à nos analyses spécifiques sur cartouches. Nous expliquerons le principe du FID avant de rentrer dans la description des campagnes de mesures.

2.1. Principe de la détection à ionisation de flamme

L'analyseur comprend un brûleur alimenté en hydrogène et air comburant à travers lequel circule l'échantillon dont le débit est régulé. Au contact de la flamme de combustion d'hydrogène, les molécules à analyser subissent une ionisation génératrice d'électrons et d'ions positifs recueillis par les électrodes polarisées placées au voisinage de la flamme. Le courant électrique généré est proportionnel au nombre d'atomes de carbone lorsque l'échantillon est composé d'hydrocarbures.

Cette méthode, extrêmement sensible, répond à tous les composés organiques contenant des liaisons carbone-hydrogène. L'analyseur présente des réponses différentes aux divers composés, appelés indices de COV qu'on verra plus loin. Cette méthode, appliquée aux mesures à l'émission de sources fixes a fait l'objet d'une norme AFNOR N° X 43 301 (octobre 1985).

2.2. Mesures des hydrocarbures non méthaniques

Il peut être intéressant de distinguer les hydrocarbures non méthaniques du méthane. En effet, celui-ci est un constituant permanent et abondant de l'atmosphère. Il contribue à l'effet de serre. De plus, sa réactivité photochimique est très faible. La technique généralement employée consiste à faire passer l'échantillon sur une colonne de charbon actif qui, placée en amont du brûleur de l'analyseur à ionisation de flamme a pour objet de retenir les hydrocarbures autres que le méthane. La mesure des composés non méthaniques (HCNM) est alors obtenue par différence (hydrocarbures totaux moins méthane). Le cycle de mesure comporte 2 étapes :

- mesure des HCNM (durée : 10 sec.), l'échantillon stocké dans une boucle Téflon (volume : 4 ml) à la fin du cycle précédent est poussé par l'air zéro vers le détecteur, après passage à travers la cartouche de charbon actif (à 35° C)

- mesure des HCT (durée : 10 sec.), l'échantillon arrive directement au détecteur. Pendant cette étape, la cartouche de charbon actif est balayée par de l'air zéro à contre-courant.

Les hydrocarbures les plus volatils (composés en C₂) sont piégés efficacement par la cartouche aux teneurs habituellement rencontrées dans l'environnement.

2.3. Les indices COV

La mesure de l'indice COV au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est la plus utilisée en France ; elle est aussi largement reconnue au plan international. L'indice global obtenu va résulter d'une combinaison linéaire où les variables sont les teneurs en composés spécifiques, affectées d'un coefficient qui n'est autre que le coefficient de réponse du composé pour l'appareil d'analyse choisi.

Le détecteur FID est réputé sensible aux liaisons C-H et par extension aux "carbones organiques". Mais pratiquement l'importance du signal est fonction également des atomes voisins de l'atome de carbone considéré. Toutefois, lorsque les molécules contiennent d'autres atomes (par exemple oxygène, azote, etc. ...), le courant d'ionisation est plus faible que pour des molécules d'hydrocarbures contenant le même nombre d'atomes de carbone.

Par exemple, le sulfure de carbone CS₂ ne comporte pas de liaison C-H et n'est pratiquement pas détecté en FID alors qu'il est considéré comme un composé organique. L'analyseur présente des réponses négligeables aux composés type CCl₄, CO. Le formaldéhyde HCHO n'est également pas détecté car les carbones engagés dans une liaison aldéhyde ou cétone ne sont pas vus en FID. Il s'agit là des seuls produits organiques non détectés par la méthode. Mais de nombreux autres produits sont détectés avec une sensibilité inférieure à celle qui est attendue, compte tenu de leur teneur en carbone, en particulier ceux qui contiennent de l'oxygène.

Quelques règles générales étayées par des essais en laboratoire, notamment au cours d'une étude menée en 1992 par l'INERIS et financée par l'ADEME, permettent d'estimer le coefficient de réponse de différents atomes de carbone (tableau I), en fonction de la structure moléculaire du COV (10). Ces valeurs montrent que l'indice COV mesuré par FID n'est pas rigoureusement identique au carbone organique. Par exemple l'acétone CH₃-CO-CH₃ qui comporte deux carbones aliphatiques et un carbone carbonyle va être vu comme 2 carbones au lieu de trois.

Nature de la liaison	Coefficient de réponse
Aliphatique	1 par convention
Aromatique	1
Oléfinique	0,95
Acétylénique	1,3
Carbonyle	0
Nitrile, amine	0,3
Ether	0
Alcool	0,2 à 0,6

Tableau I : Coefficients de réponse de différents atomes de carbone en fonction de la structure moléculaire.

Ces limitations ne sont pas gênantes dans la mesure où l'indice COV correspond à une mesure conventionnelle. Un autre problème gênant des FID réside dans le fait qu'ils n'ont pas rigoureusement tous le même coefficient de réponse. Cet écart qui n'excède pas 20 % est dû à la géométrie du brûleur et de ses réglages.

Lors des campagnes de mesures, les mesures de COV en continu ont été effectuées par une autre personne de notre équipe qui est actuellement en thèse de doctorat.

3. Description de la zone industrielle Dunkerquoise

Pour mener à bien l'étude sur les COV dans le Dunkerquois, il est nécessaire de connaître les différents émetteurs et d'établir un bilan complet des entreprises pouvant nous intéresser. Le plan de la figure 13 représente les industries de la région dunkerquoise. Le choix des entreprises dont il est question ici était basé sur les taxes parafiscales payées par les industries. Elles reconnaissent à travers celles-ci émettre des polluants. La première catégorie émet des polluants tels que SO₂ et NO_x. La deuxième catégorie manipule et donc émet des composés organiques volatils.

Parmi les entreprises de la 1ère catégorie, on note :

- Ascométal, BP France, Céréol, EDF Centrale Thermique, UIOM Petite-Synthe, Sollac Dunkerque (Société Dunkerquoise de Cokéfaction, GTS Industries), Lafarge Fondu, Copenor, Sollac Mardyck, Total France.

Parmi les entreprises de la 2^{ème} catégorie, hormis les raffineries et industries pétrochimiques (dont la majorité ont ou sont des dépôts d'hydrocarbures) déjà citées ci-dessus, on trouve :

- Cédol, C P A (dépôt du Môle 55 + dépôt UNICAM), Dépôts Pétroliers Côtiers, Appontements Pétroliers des Flandres, Polychim, Stocknord, Aluminium Dunkerque, Nacanco, Continental Can et Astra.

Nous n'avons pas voulu éliminer sur les sites visités, les industries plus modestement impliquées dans les rejets des polluants (four à arc électrique) telle que Dunkerque électrométallurgie. Enfin, ont été mis de côté pour l'instant des entreprises plus modestes ou éloignées de la zone d'intérêt actuelle telles que :

- Distillerie Duriez (Steene), Continental Can (Bergues), C.G.C. Saint Pol sur Mer (Compagnie Générale de Chauffe), Chicorée Leroux (Bourbourg), Gaston Ringo (Grande Synthe)

On notera aussi, la part non négligeable des postes de chargement des différents dépôts d'HC dans les rejets de COV que nous devons évaluer.



Figure 1 - Plan de l'industrie dunkerquoise

- mesure des HCNM (durée : 10 sec.), l'échantillon stocké dans une boucle Téflon (volume : 4 ml) à la fin du cycle précédent est poussé par l'air zéro vers le détecteur, après passage à travers la cartouche de charbon actif (à 35° C)

- mesure des HCT (durée : 10 sec.), l'échantillon arrive directement au détecteur. Pendant cette étape, la cartouche de charbon actif est balayée par de l'air zéro à contre-courant.

Les hydrocarbures les plus volatils (composés en C₂) sont piégés efficacement par la cartouche aux teneurs habituellement rencontrées dans l'environnement.

2.3. Les indices COV

La mesure de l'indice COV au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) est la plus utilisée en France ; elle est aussi largement reconnue au plan international. L'indice global obtenu va résulter d'une combinaison linéaire où les variables sont les teneurs en composés spécifiques, affectées d'un coefficient qui n'est autre que le coefficient de réponse du composé pour l'appareil d'analyse choisi.

Le détecteur FID est réputé sensible aux liaisons C-H et par extension aux "carbones organiques". Mais pratiquement l'importance du signal est fonction également des atomes voisins de l'atome de carbone considéré. Toutefois, lorsque les molécules contiennent d'autres atomes (par exemple oxygène, azote, etc. ...), le courant d'ionisation est plus faible que pour des molécules d'hydrocarbures contenant le même nombre d'atomes de carbone.

Par exemple, le sulfure de carbone CS₂ ne comporte pas de liaison C-H et n'est pratiquement pas détecté en FID alors qu'il est considéré comme un composé organique. L'analyseur présente des réponses négligeables aux composés type CCl₄, CO. Le formaldéhyde HCHO n'est également pas détecté car les carbones engagés dans une liaison aldéhyde ou cétone ne sont pas vus en FID. Il s'agit là des seuls produits organiques non détectés par la méthode. Mais de nombreux autres produits sont détectés avec une sensibilité inférieure à celle qui est attendue, compte tenu de leur teneur en carbone, en particulier ceux qui contiennent de l'oxygène.

Quelques règles générales étayées par des essais en laboratoire, notamment au cours d'une étude menée en 1992 par l'INERIS et financée par l'ADEME, permettent d'estimer le coefficient de réponse de différents atomes de carbone (tableau I), en fonction de la structure moléculaire du COV (10). Ces valeurs montrent que l'indice COV mesuré par FID n'est pas rigoureusement identique au carbone organique. Par exemple l'acétone CH₃-CO-CH₃ qui comporte deux carbones aliphatiques et un carbone carbonyle va être vu comme 2 carbones au lieu de trois.

Nature de la liaison	Coefficient de réponse
Aliphatique	1 par convention
Aromatique	1
Oléfinique	0,95
Acétylénique	1,3
Carbonyle	0
Nitrile, amine	0,3
Ether	0
Alcool	0,2 à 0,6

Tableau I : Coefficients de réponse de différents atomes de carbone en fonction de la structure moléculaire.

Ces limitations ne sont pas gênantes dans la mesure où l'indice COV correspond à une mesure conventionnelle. Un autre problème gênant des FID réside dans le fait qu'ils n'ont pas rigoureusement tous le même coefficient de réponse. Cet écart qui n'excède pas 20 % est dû à la géométrie du brûleur et de ses réglages.

Lors des campagnes de mesures, les mesures de COV en continu ont été effectuées par une autre personne de notre équipe qui est actuellement en thèse de doctorat.

3. Description de la zone industrielle Dunkerquoise

Pour mener à bien l'étude sur les COV dans le Dunkerquois, il est nécessaire de connaître les différents émetteurs et d'établir un bilan complet des entreprises pouvant nous intéresser. Le plan de la figure 13 représente les industries de la région dunkerquoise. Le choix des entreprises dont il est question ici était basé sur les taxes parafiscales payées par les industries. Elles reconnaissent à travers celles-ci émettre des polluants. La première catégorie émet des polluants tels que SO₂ et NO_x. La deuxième catégorie manipule et donc émet des composés organiques volatils.

Parmi les entreprises de la 1ère catégorie, on note :

- *Ascométal, BP France, Céréol, EDF Centrale Thermique, UIOM Petite-Synthe, Sollac Dunkerque (Société Dunkerquoise de Cokéfaction, GTS Industries), Lafarge Fondu, Copenor, Sollac Mardyck, Total France.*

Parmi les entreprises de la 2^{ème} catégorie, hormis les raffineries et industries pétrochimiques (dont la majorité ont ou sont des dépôts d'hydrocarbures) déjà citées ci-dessus, on trouve :

- Cédol, C P A (dépôt du Môle 55 + dépôt UNICAM), Dépôts Pétroliers Côtiers, Appontements Pétroliers des Flandres, Polychim, Stocknord, Aluminium Dunkerque, Nacanco, Continental Can et Astra.

Nous n'avons pas voulu éliminer sur les sites visités, les industries plus modestement impliquées dans les rejets des polluants (four à arc électrique) telle que Dunkerque électrométallurgie. Enfin, ont été mis de côté pour l'instant des entreprises plus modestes ou éloignées de la zone d'intérêt actuelle telles que :

- Distillerie Duriez (Steene), Continental Can (Bergues), C.G.C. Saint Pol sur Mer (Compagnie Générale de Chauffe), Chicorée Leroux (Bourbourg), Gaston Ringo (Grande Synthe)

On notera aussi, la part non négligeable des postes de chargement des différents dépôts d'HC dans les rejets de COV que nous devons évaluer.

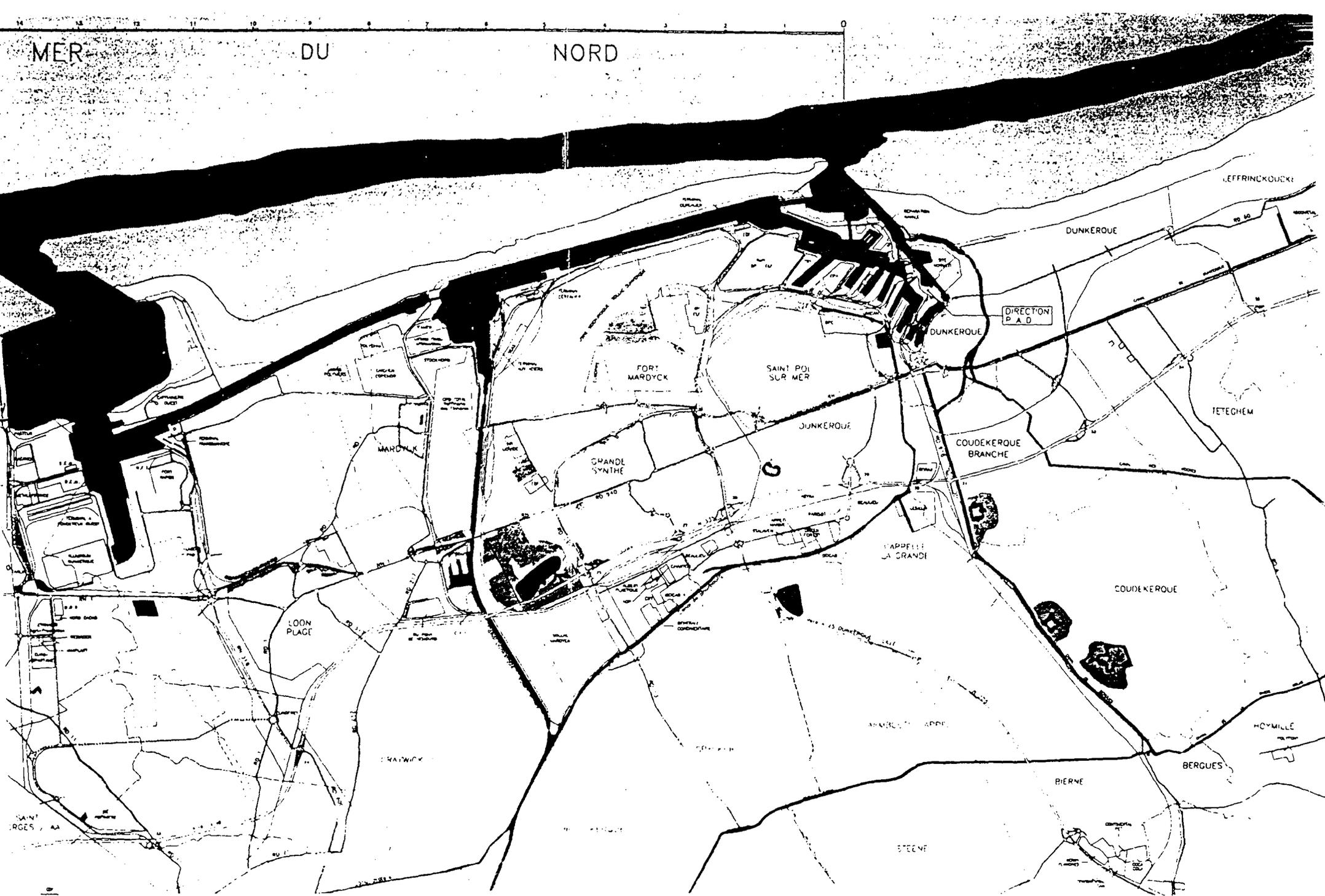


Figure 1. Plan de l'industrie dunkerquoise

4. Campagnes de mesures effectuées en usine d'incinération d'ordures ménagères

4.1. Déchets ménagers

4.1.1. Gestion

La France s'est dotée des instruments nécessaires à une gestion optimale des déchets ménagers et assimilés. La loi de 1992, modifiée par la loi de février 1995, a posé les fondements de cette politique basée principalement sur une valorisation optimale des déchets destinée, d'une part, à éviter des gaspillages, d'autre part, à réduire l'impact visuel et environnemental des décharges traditionnelles.

Avec la loi du 13 juillet 1992 (11), le Parlement a adopté une politique centrée principalement sur la suppression des décharges traditionnelles de déchets bruts. Pour cela, la production de déchets doit être réduite, la valorisation favorisée, la collecte et le traitement appropriés développés. Cet objectif concerne aussi bien les déchets industriels que les déchets des communes tels qu'ordures ménagères, déchets d'espaces verts ou boues de station d'épuration. Cela signifie que les déchets doivent subir un traitement par les meilleurs procédés possibles et que, à compter du 1^{er} Juillet 2002, seuls seront acceptés dans les centres de stockage, les déchets ultimes résultant de ces traitements et présentant donc moins de risques d'atteinte à l'environnement.

La loi du 2 février 1995 a complété la loi du 13 juillet 1992 et apporté des éléments nouveaux en vue de cette gestion optimale des déchets. Les objectifs essentiels des lois de juillet 1992 et de février 1995 sont les suivants :

- Prévenir ou réduire la production et la nocivité des déchets,
- Valoriser, les déchets par réemploi, recyclage,
- Assurer l'information du public sur les effets pour l'environnement et la santé publique des opérations de production et d'élimination des déchets,
- Limiter la quantité de déchets mis en décharge sans traitement préalable,
- Garantir la sécurité de l'élimination (surveillance du site, intervention en cas d'accident, remise en état après fermeture).

Pour contribuer au financement de cette politique, une taxe sur le traitement et le stockage des déchets a été instituée par la loi de juillet 1992 et modifiée par celle de février 1995. Ses conditions de perception et d'utilisation

ont été définies respectivement par les décrets des 29 mars 1993 (12) et 18 septembre 1995 (13).

4.1.2. Définition

Les déchets ménagers constituent la plus grande part des résidus urbains : 20,5 millions de tonnes par an, soit à peu près 1 kg par jour et par habitant. Un français en produit ainsi deux fois moins qu'un américain, mais dix fois plus qu'un habitant d'un pays en développement. Les emballages (cartons, sacs, bouteilles, boîtes de conserve ...) en représentent plus du tiers en poids et plus de la moitié en volume. On y trouve aussi des produits toxiques en petites quantités (solvants, peintures, médicaments périmés ...). La collecte de ces ordures, dont l'élimination incombe aux communes, dessert plus de 98 % de la population. Outre ces ordures ménagères, il faut également citer :

- les encombrants (meublier, cuisinières, réfrigérateurs hors d'usage, etc.) et des déchets inertes, résidus de travaux de bricolage, pour 3 millions de tonnes,
- les déchets liés à l'automobile (carcasses, batteries, huiles et pneus usagés) pour 2 millions de tonnes,
- ceux provenant de l'entretien des espaces verts urbains (400000 à 600000 tonnes),
- enfin les boues engendrées par l'épuration des eaux usées domestiques (3 millions de tonnes, dont 600 000 tonnes de matières sèches) et les matières de vidange provenant de l'assainissement individuel (environ 110 à 275 000 tonnes de matières sèches).

4.1.3. Dépollution

Les décharges sont une source importante d'émissions organique et inorganique. Une combustion à l'air libre ayant lieu sur site génère une multitude de polluants. Une étude d'impact de cette pollution sur l'environnement a été étudiée grâce à un modèle de dispersion, en tenant compte des données climatologiques de la zone concernée (14, 15, 16).

D'après les résultats de cette étude les COV émis regroupent les pesticides, les composés chlorés, les hydrocarbures polycycliques aromatiques, les dioxines, les aromatiques, le formaldéhyde, les mercaptans, le NH₃ et le H₂S. Le taux à l'émission de dioxines est de 0,1 µg/m³ et celui de polycycliques aromatiques est égal à 20 mg/m³ ; ces valeurs sont relativement élevées. Les COV sont dispersés dans l'atmosphère mais aussi diffusés à travers le sol par les porosités des couches ; ils peuvent atteindre des zones lointaines et constituer un grave danger pour les riverains des décharges. Des difficultés respiratoires, des

picotements à la gorge et aux yeux ainsi que d'autres irritations se sont manifestés chez les sujets sensibles.

Il est donc nécessaire d'équiper les décharges d'un incinérateur et d'un système antipollution. Les installations d'incinération des ordures ménagères sont contraintes aujourd'hui de surveiller et vérifier la combustion, le traitement des fumées et leur dispersion (17). L'incinération est la solution la plus courante, la mieux maîtrisée pour détruire les COV et le traitement des fumées se fait par des procédés d'épuration des émissions (18, 19). Ces derniers sont divers tels que l'adsorption par charbon actif, la condensation, l'absorption dans un liquide de lavage, l'incinération thermique ou catalytique la bioépuration par des micro-organismes et la perméation.

4.2. Procédés d'incinération

L'incinération se résume à une oxydation par laquelle les COV se transforment en CO_2 et H_2O . Les principes théoriques à respecter pour la réalisation d'une combustion complète des déchets s'effectue par la règle des 3 T : température de combustion, temps de séjour et turbulence.

4.2.1. Température de combustion

La connaissance du pouvoir calorifique (P_{ci}) est un paramètre important de la conduite d'un incinérateur. Dans la pratique, on peut considérer que des produits de P_{ci} supérieur à 3500 kcal/kg sont autocombustibles parce que leur réaction d'oxydation est suffisamment exothermique. Les hautes températures accélèrent la vaporisation et l'apport d'énergie d'activation (température d'auto-inflammation). Cette température est en général de l'ordre de 1000°C, mais elle peut varier entre 500/600°C pour des "gaz faciles" et 1400°C pour des "composés difficiles" tels les composés lourds chlorés. La présence d'eau a une influence sur la combustion d'une part, en modifiant les équilibres chimiques de la combustion, et d'autre part, en consommant des calories pour son échauffement et sa vaporisation.

4.2.2. Temps de séjour

Le temps de séjour est la durée pendant laquelle les molécules sont exposées aux hautes températures produites dans la chambre de combustion. Il doit être suffisamment long pour assurer le complet déroulement des différentes réactions. Le temps de séjour sera d'autant plus court que les températures seront élevées. Pour les solides résiduaux, le temps de séjour des solides dans le four est compris entre une demi-heure et 3 heures et est en moyenne de 60 mn. Pour les liquides résiduaux, il est pratiquement réduit à quelques secondes. Pour les gaz et fumées, ce temps est également de l'ordre de 1 à 2 s.

4.2.3. Turbulence

La turbulence permet le mélange intime des combustibles et de l'air comburant. Elle peut être réalisée :

- soit directement dans les brûleurs, les effluents injectés vont des solvants légers aux goudrons lourds, en passant par des produits dont les pouvoirs calorifiques sont très différents. La viscosité du produit doit permettre une bonne atomisation et par suite un mélange intime et rapide avec l'air comburant soufflé à grande vitesse.

- soit dans les fours par différents aménagements tels que des changements de vitesse par des restrictions ou des nids d'abeilles jouant également le rôle d'accumulateurs de chaleur, des dispositions judicieuses d'injection d'air et de produits.

4.3. Campagne de mesures organisée à l'UIOM de Petite Synthe

4.3.1 Présentation de l'usine

L'usine d'incinération d'ordures ménagères comporte deux unités. L'une fonctionne avec deux fours en continu et l'autre fait l'appoint. Elle a une capacité d'incinération de 100 à 180 t/jour.

Le pouvoir calorifique (PCI) des déchets est suffisamment élevé pour que le feu soit maintenu (phénomène d'autocombustion). L'utilisation d'un peu de fuel (0,1 l/tonnes de matière) est nécessaire pour allumer le four ou pour maintenir le feu en présence de trop d'humidité. Les résidus (ferraille, mâchefers, produits non brûlés constituant 1/3 des produits entrants) sont évacués puis envoyés à la décharge.

Chaque unité est équipée d'une cheminée de hauteur de 25 m dans laquelle débitent les fumées qui traversent des électrofiltres avant d'être rejetées à l'atmosphère. Les prélèvements sont effectués aux cheminées des deux unités.

4.3.2. Emissions

Les émissions dépendent de la période de l'année avec laquelle la nature et le tonnage des déchets varient : par exemple, l'été on trouve plus de fermentescibles (gazon, taille haie) et plus de cendres l'hiver (chauffage domestique). Les mois de mai à octobre sont les mois à plus fort tonnage. Le tonnage n'est pas déformé par les périodes de vacances. En revanche, on peut remarquer un changement le week-end sur un axe routier fort fréquenté où le

pourcentage d'emballage augmente (menu rapide). Généralement, le tonnage est plus conséquent le lundi et mardi.

Cependant le régime d'incinération est relativement continu car les ordures sont préalablement accumulées dans les fosses à partir desquelles on approvisionne les fours au fur et à mesure. La difficulté à quantifier les émissions est due à la variabilité et surtout la nature des déchets qui sont en constante évolution.

4.3.3. Campagne de mesures de Janvier 1993

4.3.3.1. Description des prélèvements

Cette campagne s'est déroulée du 25 au 27 Janvier 1993. Les cartouches de prélèvements sont préparées par nos propres soins au laboratoire. Elles contiennent 800 mg de charbon actif de granulométrie variant entre 0,8 et 1 mm. Le tableau II résume les prélèvements des COV. Les débits volumiques des effluents sont respectivement 176 000 Nm³/h et 105 000 Nm³/h pour l'unité 1 et l'unité 2. Nous avons utilisé l'extraction par l'hexane afin de récupérer les HC et de les analyser par la GC/MS.

Unité	Cartouches	Date et heure prélèvement	Débit de prélèvement litre/min	Volume prélevé litres	Date d'analyse
Unité 1	1	27/1/93 à 15h	0,8	8,8	29/1/93
	2	27/1/93 à 15h15	1	12	29/1/93
Unité 2	1	26/1/93 à 12h	1,4	21	3/2/93
	2	26/1/93 à 12h15	1,4	14	3/2/93

Tableau II : récapitulatif des prélèvements de COV effectués à l'UIOM

4.3.3.2. Extraction dans un solvant et analyse par CPG/MS

Nous avons utilisé 2 ml de disulfure de carbone (CS₂) pour extraire les COV de chaque cartouche. Les composés sont séparés sur une colonne capillaire SE54 50 m x 0,32 mm (dérivé du polysiloxane). L'identification par spectrométrie de masse met en évidence la présence de certains aromatiques (benzène), d'alcane (octane, pentane) et de certains solvants (acétone, chloroforme) présentés dans le tableau III.

Temps de rétention (min)	Composés identifiés	Formule brute
3,3	Carbon oxyde sulfide	COS
3,7	Butane, 2-méthyl	C ₅ H ₁₂
3,9	Pentane	C ₅ H ₁₂
5,3	Chloroforme	CHCl ₃
6,3	Benzène	C ₆ H ₆
12,1	Octane	C ₈ H ₁₈

Temps de rétention (min)	Composés identifiés	Formule brute
3,7	Butane, 2-méthyl	C ₅ H ₁₂
3,8	Acétone	C ₃ H ₆ O
5,3	Chloroforme	CHCl ₃
6,4	Benzène	C ₆ H ₆

Tableau III : En haut, identification des COV à l'unité 1; en bas à l'unité 2.

Les composés organiques sont masqués par la présence du solvant qui réduit ainsi la sensibilité de détection en début d'acquisition. L'analyse des cartouches de tenax prélevées dans les mêmes conditions que les cartouches de charbon actif a été menée en parallèle chez la société Perkin-Elmer. La désorption thermique, la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse ont été appliquées et nous obtenons le chromatogramme de la figure 2. Les composés identifiés sont reportés dans le tableau IV.

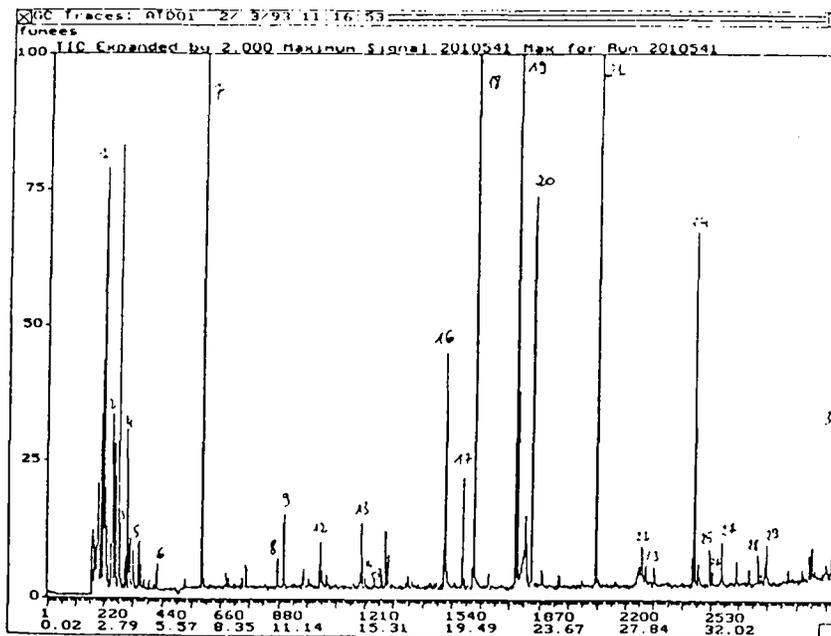


Figure 2 : Chromatogramme de l'identification de COV à l'UIOM par désorption thermique, chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse.

D'après les résultats, nous remarquons la présence des HC tels que les alcanes, les alcènes, les aromatiques, les acides et les polyaromatiques. Par désorption thermique nous avons détecté une trentaine de composés alors que par extraction dans un solvant nous avons détecté au plus six composés. La comparaison des résultats des deux techniques a été concluante pour nous. Dans l'avenir l'adoption de la technique de désorption thermique s'avère nécessaire dans l'analyse des COV.

Numéro	Composés identifiés	Formule brute
1	2,4-diméthylpentane	C_7H_{16}
2	2-méthylpentane	C_6H_{14}
3	chloroforme	$CHCl_3$
4	méthyl-cyclopentane	C_6H_{12}
5	1,1,1-trichloroéthane	$C_2H_3Cl_3$
6	trichloroéthène	C_2HCl_3
7	toluène	C_7H_8
8	O-xylène	C_8H_{10}
9	m et p-xylène	C_8H_{10}
10	styrène	C_8H_8
11	éthylbenzène	C_8H_{10}
12	2-éthoxyéthylacétate	$C_6H_{12}O_3$
13	benzaldéhyde	C_7H_6O
14	isopropylbenzène	C_9H_{12}
15	1-éthyl-3-ethylbenzène	C_9H_{12}
16	7-méthyl-1-octène	C_9H_{18}
17	alcane	
18	2,4-diméthylphénol	$C_8H_{10}O$
19	2,3-diméthylbenzènamine	$C_8H_{11}N$
20	alcane	
21	alcane	
22	acide decanoïque	$C_{10}H_{20}O_2$
23	acide éthylbenzoïque	$C_9H_{10}O_2$
24	acenaphtylène	$C_{12}H_8$
25	alcane	
26	acenaphtalène	$C_{12}H_{10}$
27	2,6-bis (1,1-diméthyléthyl)-4-m-phénol	$C_{15}H_{24}O$
28	alcène	
29	diéthylphthalate	$C_{12}H_{14}O_4$
30	1,1,3-triméthyl-3-phenyllindane	$C_{18}H_{20}$

Tableau IV : Identification des COV à à l'unité II de l'UIOM par désorption thermique, chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse.

4.3.4. Campagne de mesures organisée en Décembre 1994

Cette campagne a été réalisée le 19 décembre 1994. Les prélèvements de COV sont effectués à l'unité 1 où le débit des effluents gazeux est égal à 176000 Nm³/h. L'analyse chromatographique des HC lourds est effectuée grâce à une colonne capillaire DB5 de longueur de 20 m et selon les conditions d'analyse de l'annexe III. La figure 3 représente le chromatogramme obtenu par GC/MS d'un échantillon d'hydrocarbures prélevé sur une cartouche de tenax, le volume de prélèvement étant de 1,95 litres. Le traitement des mesures spécifiques de COV est détaillé par la suite afin de permettre l'obtention des émissions massiques horaires.

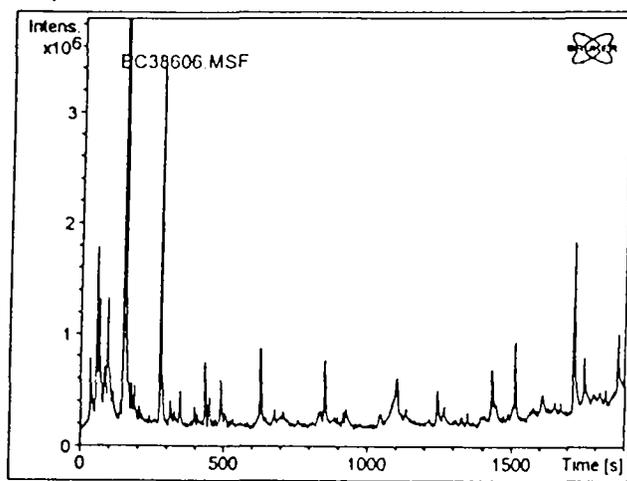


Figure 3 : Chromatogramme obtenu par GC/MS de l'échantillon prélevé à l'UIOM.

4.3.4.1. Traitements de mesures spécifiques de COV

Généralement les émissions de COV seront exprimées en émissions massiques horaires (kg/h) à partir de concentrations mesurées en ng/l. Elles doivent être exprimées dans les conditions normales de température et de pression (T réf = 0°C ou 273K et P réf = 1 atm). Pour cela, il faut convertir les concentrations mesurées en ng/l en Kg/h, effectuer les corrections de température et de pression pour obtenir le débit volumique exprimé en Nm³/h.

Concentration en ng/l

$$C_{ng/l} = Aire/K.V$$

$C_{ng/l}$ = concentration du composé en ng/l.

Aire = surface du pic chromatographique, obtenu par le courant ionique total (TIC) ou par l'ion caractéristique et exprimée en unité de surface arbitraire.

K = coefficient de réponse.

V = volume prélevé en litres.

Conversion ng/l en Kg/h

$$C_{\text{kg/h}} = C_{\text{ng/l}} \cdot 10^{-12} \cdot \text{Débit} \cdot 10^{+3} = C_{\text{ng/l}} \cdot 10^{-9} \cdot \text{Débit}$$

Débit = Débit volumique des effluents gazeux (Nm³/h).

Débit volumique en Nm³/h

$$\text{Débit} = 3,14 \cdot d^2 \cdot v \cdot P_{\text{mes}} \cdot T_{\text{réf}} \cdot 3600 / 4 \cdot P_{\text{réf}} \cdot T_{\text{mes}}$$

d = diamètre intérieur de la cheminée (m).
v = vitesse des effluents gazeux mesurée au tube de Pitot (m/s)
P_{mes} = pression des effluents gazeux = P_{atm} + P_{dynamique} + P_{statique} (Pascals).
T_{mes} = température des effluents gazeux (K).

Conversion de Kg/h en ppm

$$C_{\text{ppm}} = C_{\text{kg/h}} \cdot 10^9 / \text{Débit}_{\text{Nm}^3/\text{h}} \cdot 44,64 \cdot M$$

M = masse molaire du composé mesuré (g/mole).

Conversion de ppm en ppmC

$$C_{\text{ppmC}} = C_{\text{ppm}} \cdot \text{nombre de C}$$

Conversion de Kg/h gaz humides en gaz secs

$$C_{\text{kg/h}} (\text{gaz secs}) = C_{\text{kg/h}} (\text{gaz humides}) \cdot 100 / 100 - H$$

H = humidité relative des effluents gazeux (%V/V).

4.3.4.2. Quantification de COV

Les composés identifiés et quantifiés sont présentés dans le tableau V où nous remarquons la présence de solvants chlorés, des aromatiques, des aldéhydes et des acides. La majorité quantitative des rejets est dû au benzène, au toluène, au phényléthylène et à l'hexanol-1 qui représentent respectivement 46%, 13%, 5,5% et 3,2%.

En conclusion, les mesures spécifiques des COV dans l'usine de Petite Synthe ont été effectuées à plusieurs périodes différentes, sans la possibilité d'un suivi des mesures en continu par la technique FID et nous avons constaté une différence entre les résultats obtenus à chaque période.

Cependant, vu la variabilité des émissions dans les UIOM, il paraît difficile de prévoir les rejets dans l'atmosphère car les réactifs initiaux sont susceptibles de changer et par conséquent les produits finaux aussi. Donc la modélisation des usines d'incinération d'ordures ménagères n'est pas représentative de la réalité car les données d'entrée ne seront jamais les mêmes.

composés	Tr (s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Propenal-2	54	3	56	56	3,76E +06	3305	1138	103	0,233	0,700
Propylène oxyde	56	3	58	58	4,28E +06	3305	1295	117	0,256	0,769
Furanne	57	4	68	68	1,07E +06	4407	243	22	0,041	0,164
2-Propènenitrile	65	3	53	53	4,65E +06	3305	1407	127	0,305	0,915
Nitrométhane	82	1	61	61	1,16E +06	1102	1048	95	0,197	0,197
Pentanedinitrile	89	5	94	94	3,65E +05	5508	66	6	0,008	0,040
1-Hexanol	94	6	102	102	5,08E +06	6610	769	69	0,087	0,519
2-Méthylfuranne	103	5	82	82	1,93E +06	5508	350	32	0,049	0,245
Chloroforme	112	1	124	85	5,60E +05	1102	508	46	0,047	0,047
Cyclohexane	138	6	84	56	2,80E +05	6610	42	4	0,006	0,035
Benzène	150	6	78	78	2,85E +07	3400	8368	755	1,232	7,394
2-Butenylhydrazine	174	4	86	86	7,00E +05	4407	159	14	0,021	0,085
3, 4-Diméthylpentène-1	175	7	98	70	7,40E +05	7712	96	9	0,011	0,079
Trichloroéthylène	187	2	136	136	4,35E +06	2203	1975	178	0,167	0,334
2-Acide propénoïque, 2-méthyl-, méthyl ester	201	5	100	100	3,30E +05	5508	60	5	0,007	0,034
Toluène	274	7	92	91	7,46E +06	3200	2331	210	0,291	2,038
Tétrachloroéthylène	346	2	172	172	1,18E +06	2203	536	48	0,036	0,072
3-Méthylèneheptane	396	8	112	112	4,70E +05	8814	53	5	0,005	0,044
Chlorobenzène	407	6	114	114	3,00E +05	6610	45	4	0,005	0,027
Ethylbenzène	431	8	106	91	1,04E +06	3700	281	25	0,030	0,244
M-xylène	450	8	106	91	4,55E +05	3500	130	12	0,014	0,113
Styrène	488	8	104	104	4,86E +05	2048	237	21	0,026	0,210
O-xylène	494	8	106	91	2,00E +04	3600	6	1	0,001	0,005
Propylbenzène	611	9	120	91	3,30E +04	5200	6	1	0,001	0,005
Benzaldéhyde	628	7	106	106	3,18E +06	7712	412	37	0,045	0,313
Benzonitrile	676	7	103	103	5,80E +05	7712	75	7	0,008	0,059
P-cymène	739	10	134	91	3,50E +04	900	39	4	0,003	0,033
Butylbenzène	829	10	134	91	1,30E +05	5400	24	2	0,002	0,021
Acétophenone	852	8	120	120	2,58E +06	8814	293	26	0,028	0,224
2-Nitroéthénylbenzène	1511	8	149	149	2,74E +06	8814	311	28	0,024	0,192
Phényléthyne	1720	8	102	102	8,72E +06	8814	989	89	0,111	0,891
Acide nonanoïque	1757	9	158	158	1,39E +06	9915	140	13	0,010	0,092
TOTAL :							23433	2115	3,309	16,141

Tableau V : Identification et quantification des COV à l'UIOM

4.4. Campagne de mesures de Mai 1996 dans une UIOM

Dans le cadre d'une intercomparaison avec l'AINF (association des interprofessionnels du nord de la France), nous avons effectué plusieurs campagnes de mesures de polluants organiques et inorganiques dont celle de l'UIOM en question et que nous ne citerons pas son nom par confidentialité. Suite à l'installation d'un système de traitement de fumées de gaz de combustion, nous avons effectué des mesures du 21 au 23 Mai 1996. Les prélèvements de COV ont eu lieu en amont et en aval du système de traitements de fumées, sur le four N°1, aussi bien en mesures continues grâce à un détecteur ionisation de flamme que sur cartouches d'adsorbants. D'abord nous décrirons le système de dépollution de fumées et puis les mesures en continu et spécifiques de COV.

4.4.1. Dépollution des fumées

Généralement nous distinguons cinq catégories de traitements de fumées : par voie sèche, voie semi-humide, voie humide, voie semi-sèche et par condensation. Le traitement des effluents gazeux par polycondensation a été sélectionné pour l'UIOM concernée. Il est basé sur l'emploi d'un échangeur de chaleur à condensation et comporte différentes étapes assurant :

- la captation des poussières, en sortie de chaudière, au moyen d'un électrofiltre,
- la rétention de l'acide chlorhydrique dans un échangeur de chaleur à condensation. Les fumées sont refroidies à une température inférieure à leur température de rosée au moyen d'un échangeur de chaleur.

Les nouvelles installations d'épuration de cette usine d'incinération de déchets ménagers, permettent d'obtenir des taux d'épuration des gaz de combustion en-deçà des normes européennes, notamment pour les polluants tels que le HCl, le SO₂, ou les métaux lourds. Le traitement des fumées utilisé dans ce nouveau système est un procédé par condensation. Il consiste, notamment, à refroidir les fumées polluées jusqu'à une température inférieure à leur point de rosée, grâce à un système d'échangeur de chaleur à condensation. Les polluants acides et les métaux lourds sont ainsi absorbés par l'eau condensée, ou pour certains, directement condensés.

Un rendement d'épuration élevé est obtenu sur les différents polluants ainsi qu'une captation poussée du HCl, SO₂ et métaux lourds. Autre avantage du procédé utilisé : la hauteur de la cheminée permettant le rejet des fumées a été diminuée de 30 mètres, passant de 80 à 50 mètres. Les fumées épurées ayant une faible teneur en eau ne génèrent qu'un faible panache.

L'unité de traitements de fumées est composée d'une tour de lavage, d'un ensemble de modules comprenant des venturis filtrants, de boîtes à

eau et de séparateurs de gouttelettes. Les fumées chaudes, une fois dépoussiérées pénètrent dans une tour de lavage où sont captés et neutralisés l'acide chlorydrique, l'acide fluorhydrique et les métaux lourds, principaux polluants des unités d'incinération. Notons également, parmi les caractéristiques de cette installation, une réduction importante des poussières contenues dans les rejets.

4.4.2. Mesures spécifiques de COV

Des échantillons d'hydrocarbures légers et lourds ont été préparés sur sites et analysés par GC/MS mobile. Les conditions de séparation chromatographique sont celles de l'annexe III. La colonne capillaire utilisée pour la séparation des composés lourds est la DB5 12,5 m, celle pour la séparation des composés légers est la Poraplot Q de longueur 24,3 m.

4.4.2.1. Prélèvements des hydrocarbures lourds

a) Prélèvements en amont

Plusieurs cartouches de tenax ont été effectuées en amont du système de traitement des effluents gazeux. Le tableau VI représente le nombre d'échantillons prélevés, l'heure, la date et les concentrations en hydrocarbures obtenues à partir des cartouches et par FID, de chacun d'entre eux.

N° de cartouche	Heure de prélèvement	Date de prélèvement	[HCNM].ppmC (cartouches)	[HCNM].ppmC (FID)
1	10h22 - 10h28min45"	22/05/1996	0,345	1,96
2	15h30 - 15h36min45"	22/05/1996	0,237	1,9
3	10h38 - 10h44min45"	23/05/1996	0,255	2,1

Tableau VI: Récapitulatif des cartouches des hydrocarbures lourds effectuées à l'UIOM en amont du système de traitement de fumées.

Les cartouches 1, 2 et 3 contiennent les mêmes composés d'après leur analyse chromatographique. La figure 4 représente le courant ionique total en fonction du temps pour la cartouche 3.

Le tableaux VII représente les caractéristiques de la cartouche 3 ainsi que la quantification des COV. Les concentrations des cartouches 1 et 2 sont groupées dans le tableau VIII.

Cartouche 1

composés	[ng]	[g / heure]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
toluène	126	1,8876	2,0362	0,0151	0,106
éthyl benzène	45	0,6714	0,7243	0,0047	0,037
m,p xylène	33	0,4970	0,5361	0,0035	0,028
o-xylène	9	0,1368	0,1476	0,0010	0,008
décane	52	0,7793	0,8407	0,0041	0,041
alcanes en C10	59	0,8774	0,9465	0,0046	0,046
undécane	84	1,2561	1,3550	0,0059	0,065
dodécane	14	0,2021	0,2180	0,0009	0,011
tridécane	5	0,0739	0,0797	0,0003	0,004

Total =	427	6,3815	6,8841	0,0400	0,345
---------	-----	--------	--------	--------	-------

Cartouche 2

composés	[ng]	[g / heure]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
toluène	116	1,6978	1,8315	0,0139	0,097
éthylbenzène	2	0,0253	0,0273	0,0002	0,001
o-xylène	1	0,0138	0,0149	0,0001	0,001
décane	39	0,5757	0,6210	0,0031	0,031
alcanes en C10	54	0,7905	0,8528	0,0042	0,042
undécane	64	0,9421	1,0163	0,0046	0,050
dodécane	10	0,1506	0,1625	0,0007	0,008
tridécane	6	0,0874	0,0943	0,0004	0,005
tétradécane	2	0,0294	0,0317	0,0001	0,002

Total =	295	4,3128	4,6524	0,0271	0,237
---------	-----	--------	--------	--------	-------

Tableau VIII: Quantification des cartouches 1 et 2 effectuées en amont du système de traitements de fumées à l'UIOM.

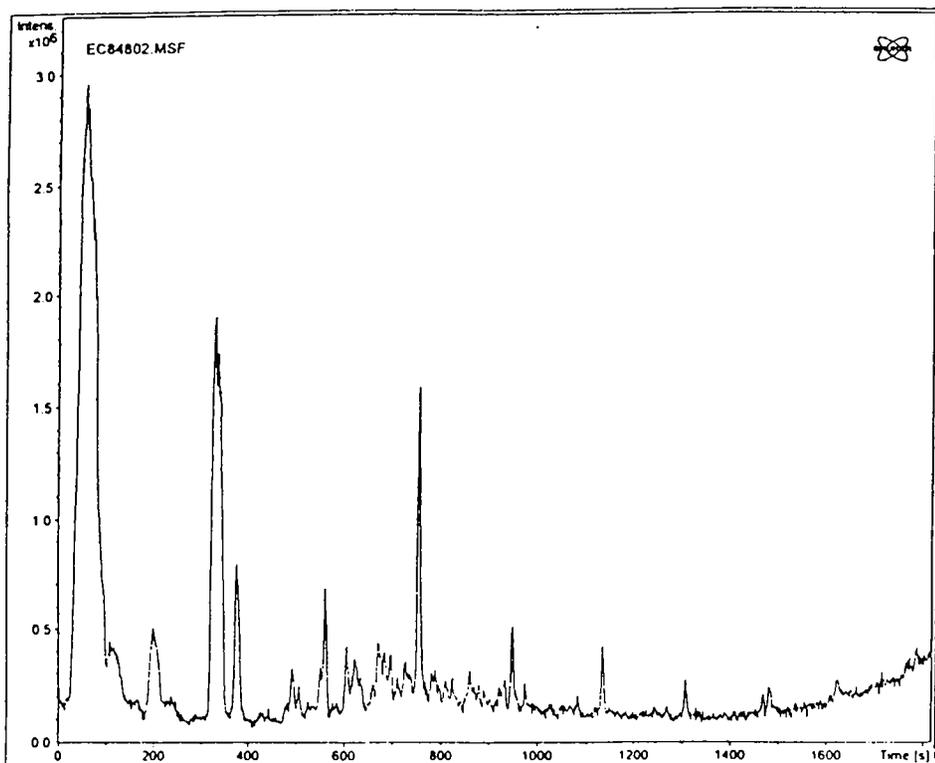


Figure 4 : Chromatogramme obtenu par GC/MS de la cartouche 3 prélevée à l'UIOM.

Amont : cartouche 3

CARTOUCHE n°3 (COV Lourds)	
Date de prélèvement: 23/05/96	Date d'analyse: 23/05/96
Adsorbant : Tenax	
FICHER n°84802 (1ère désorption)	

Volume prélevé (litres) = 2,03
 Heure du prélèvement = 10h38 - 10h44min45"
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 300

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents 101325 T (°C) = 240 Vitesse (m) = 13,7
 (Pa) = % 7,30 Diamètre de la cheminée (m) = 1,2
 d'Humidité =

Débit normal = 29702,92 Nm³/heure

composés	Tr (s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
								gaz humides	gaz secs		
toluène	189	7	92	91	3,6E + 6	60000	60	0,8753	0,9442	0,0072	0,050
éthylbenzène	323	8	106	91	10,7E + 6	81840	131	1,9146	2,0653	0,0136	0,109
o-xylène	373	8	106	91	6,8E + 6	83580	82	1,1954	1,2895	0,0085	0,068
décane	557	10	142	57	1,1E + 6	136200	8	0,1198	0,1292	0,0006	0,006
alcane en C10	600 - 692	10	142	57	488,7E + 3	117132	4	0,0610	0,0659	0,0003	0,003
undécane	750	11	156	57	2,9E + 6	173400	17	0,2437	0,2629	0,0012	0,013
dodécane	945	12	170	57	626,7E + 3	208200	3	0,0440	0,0475	0,0002	0,002
tridécane	1131	13	184	57	537,0E + 3	239400	2	0,0328	0,0354	0,0001	0,002
tétradécane	1304	14	198	57	335,5E + 3	267480	1	0,0184	0,0198	0,0001	0,001
Total =							308	4,5050	4,8598	0,0318	0,255

Tableau VII : Quantification de la cartouche 3 effectuée en amont du système de traitements de fumées à l'UIOM.

Sur l'ensemble des cartouches, nous remarquons la présence d'alcane linéaires et ramifiés allant de C10 à C13; et de composés aromatiques tels que le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes ; et nous avons calculé la contribution de ces deux familles dans les émissions en HCNM mesurées (tableau IX).

N° de cartouche	Date de prélèvement	% Aromatiques	% Alcane
1	22/05/1996	52	48
2	22/05/1996	42	58
3	23/05/1996	89	11

Tableau IX : Contribution des aromatiques et des alcane aux émissions d'HCNM mesurées sur cartouches, en amont du système de traitements de fumées.

D'après ces chiffres, il est donc clair que la contribution des aromatiques et des alcane est assez variable selon les dates des prélèvements. Notons que pour le 22 mai, les pourcentages sont à peu près comparables mais qu'ils sont très différents de ceux du 23 mai. Etant donné que la réactivité troposphérique des aromatiques est plus importante que celle des alcane, si nous devons fournir des émissions à la modélisation, lesquelles faut-il choisir? Il paraît donc difficile de déduire, d'après les éléments que nous avons, les émissions de COV de cette usine.

b) Prélèvements en aval

Plusieurs cartouches de tenax ont été effectuées en aval du système de traitement des effluents gazeux. Le tableau X ci-dessous représente le nombre de cartouches prélevées, l'heure, la date et les concentrations en HCNM de chacune d'entre elles. Trois cartouches ont été exploitées en aval du système de traitement de fumées.

N° de cartouche	Heure de prélèvement	Date de prélèvement	[HCNM].ppmC (cartouches)	[HCNM].ppmC (FID)
1	10h57 - 11h03min45"	22/05/1996	0,230	0,9
2	14h50 - 14h56min45"	22/05/1996	0,191	0,9
3	16h45 - 16h51min45"	23/03/1996	0,103	pas de mesure

Tableau X : Récapitulatif des cartouches des HC lourds effectuées à l'UIOM en aval du système de traitement de fumées.

La figure 5 représente le courant ionique total de la cartouche 1 prélevée en aval.

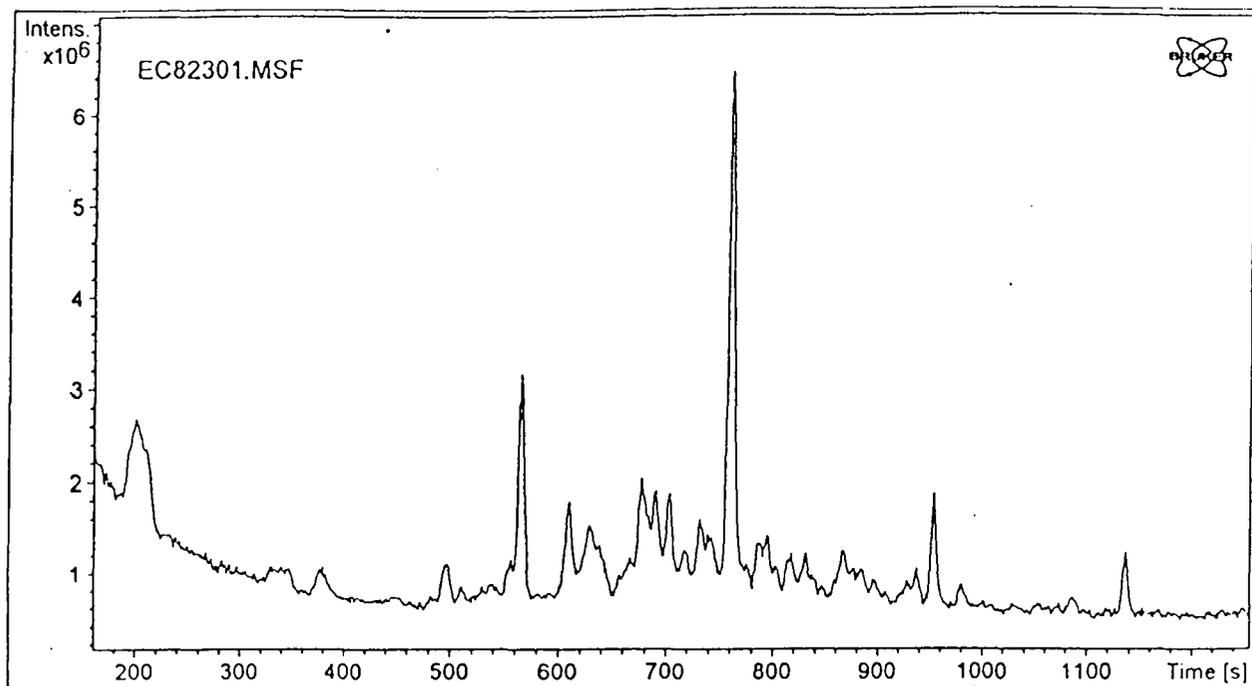


Figure 5 : Chromatogramme obtenu par GC/MS de la cartouche 1 prélevée à l'UIOM.

Les tableaux XI représente les caractéristiques de la cartouche 2 ainsi que la quantification des COV. Les émissions de COV des cartouches 1 et 3 sont dans le tableau XII. Nous constatons seulement la présence du toluène parmi les composés aromatiques quantifiés en amont. Quant aux alcanes, nous en identifions une présence quantitative moindre qu'en amont.

En conclusion des prélèvements en aval, nous pouvons déduire que le système d'épuration de fumées a permis la réduction de rejets avec un rendement de l'ordre de 50%.

Aval : cartouche 2

CARTOUCHE n° 5 (COV Lourds) sans thermostatisation

Date de prélèvement : 22/05/96 Date d'analyse : 22/05/96
 Adsorbant : Tenax
 FICHER n°82306 (1ère désorption)

Volume prélevé (litres) = 2,03
 Heure du prélèvement = 14h50 - 14h56min45"
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 300

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) 101325 T (°C) = 40 Vitesse (m) = 14,6
 = % Humidité = 7,30 Diamètre de la cheminée (m) = 1,2

Débit normal = 51870,853 Nm³/heure

QUANTIFICATION DES COMPOSES

composés	t rétention(s)	nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
								gaz humides	gaz secs		
toluène	189	7	92	91	12611100	60000	210	5,3707	5,7936	0,0252	0,176
décane	556	10	142	57	245600	136200	2	0,0461	0,0497	0,0001	0,001
undécane	750	11	156	57	951480	173400	5	0,1402	0,1513	0,0004	0,004
dodécane	945	12	170	57	1053700	208200	5	0,1293	0,1395	0,0003	0,004
tridécano	1131	13	184	57	1189500	239400	5	0,1270	0,1370	0,0003	0,004
tétradécane	1305	14	198	57	429310	267480	2	0,0410	0,0442	0,0001	0,001

Total =	229	5,854	6,315	0,026	0,191
---------	-----	-------	-------	-------	-------

Tableau XI : Quantification de la cartouches 2 effectuée en aval du système de traitements de fumées à l'UIOM.

Cartouche 1

composés	[ng]	[g / heure] gaz humides	[g / heure] gaz secs	[ppm]	[ppm C]
toluène	135	3,4242	3,6938	0,0162	0,113
décane	50	1,2737	1,3740	0,0039	0,039
undécane	80	2,0367	2,1971	0,0057	0,062
dodécane	12	0,3104	0,3349	0,0008	0,010
tridécane	6	0,1438	0,1551	0,0003	0,004
Total =	283	7,1888	7,7549	0,0269	0,229

Cartouche 3

composés	[ng]	[g / heure] gaz humides	[g / heure] gaz secs	[ppm]	[ppm C]
toluène	96	3,0955	3,3393	0,0144	0,101
undécane	2	0,0628	0,0678	0,0002	0,002
Total =	98	3,1584	3,4071	0,0146	0,103

Tableau XII : Quantification des cartouches 1 et 3 effectuées en aval du système de traitements de fumées à l'UIOM.

4.4.2.2. Prélèvements des hydrocarbures légers

Les prélèvements des hydrocarbures légers ont été effectués en amont du système de traitements des fumées. Nous avons prélevé trois cartouches remplies par les adsorbants carbosieve SIII et carbotrap B et C. Le tableau XII résume l'ensemble des cartouches ainsi que les concentrations en HCNM pour le 23 mai 1996.

N° de cartouche	Heure de prélèvement	[HCNM].ppmC (cartouches)	[HCNM].ppmC (FID)
1	12h20-12h36	1,68	pas de mesures
2	16h13-16h29	1,057	pas de mesures

Tableau XII : Récapitulatif des cartouches des hydrocarbures légers effectuées à l'UIOM.

Un chromatogramme d'un échantillon est présenté par la figure 6.

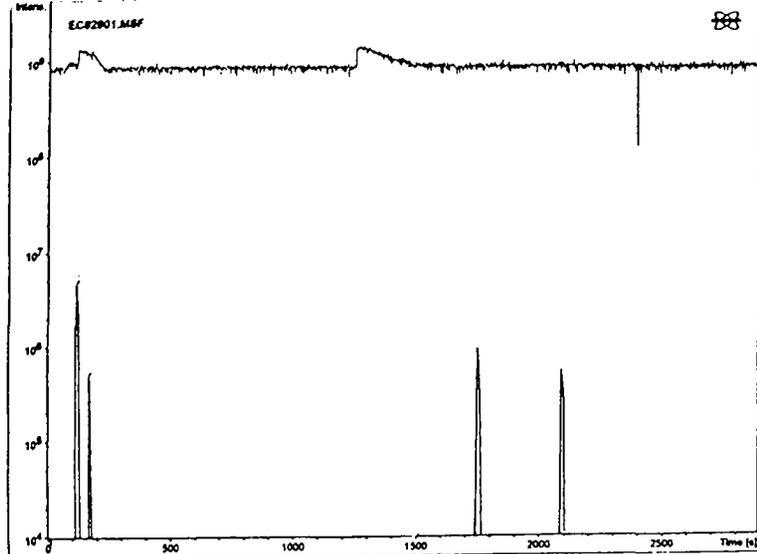


Figure 6 : Chromatogramme d'un prélèvement d'HC effectué à l'UIOM

Dans les deux cartouches prélevées à différents moments de la journée, les concentrations des composés ont été quantifiées et nous obtenons les résultats des tableaux XIII, XIII bis où seulement la cartouche 2 est présentée le détail.

<i>Cartouche n° 2 (COV légers)</i>	
Date de prélèvement : 23/05/96	Date d'analyse : 23/05/96
Adsorbants : Carbosieve SIII, Carbotrap B et C	
Fichier n° 83201	

Volume prélevé (litres) = 0,80
 Heure du prélèvement = 12h20
 Débit de prélèvement (ml/min) = 50

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) = 101325 T (°C) = 240
 % H = 7,30

Vitesse (m/s) = 14
 Diamètre de la cheminée (m) = 1,2

Débit normal = 30353 Nm3/heure

QUANTIFICATION

composés	Tr.sec	Nbre de C	M.g/mole	Ion	Aire	K
Méthylhydrazine	131	1	46	46	26000000	15000
Méthylnitrate	178	1	77	46	2300000	15000
Chlorure de méthylène	1786	1	84	84	3950000	15000
Acétone	2120	3	58	58	1000000	3000

composés	[ng]	[Kg / heure]		[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
Méthylhydrazine	1733	0,066	0,071	1,055	1,055
Méthylnitrate	153	0,006	0,006	0,056	0,056
Chlorure de méthylène	263	0,010	0,011	0,088	0,088
Acétone	333	0,013	0,014	0,161	0,483
	2483	0,094	0,102	1,360	1,681

Tableau XIII : quantification de la cartouche 1 effectuée en amont

composés	[ng]	[Kg / heure]	[Kg / heure]	[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
Méthanol	13	0,001	0,001	0,012	0,012
Méthylhydrazine	1680	0,064	0,069	1,023	1,023
Chlorure de méthylène	67	0,003	0,003	0,022	0,022
Total =	1761	0,067	0,072	1,057	1,057

Tableau XIII bis : quantification de la cartouche 2 effectuée en amont

Sur l'ensemble des prélèvements, l'identification par spectrométrie de masse a mis en évidence la présence des composés tels que le chlorure de méthylène, l'acétone, le méthanol, le méthylhydrazine et le méthylnitrate. En comparant les résultats, nous avons pu constater que les rejets qualitatifs et quantitatifs varient d'un prélèvement à l'autre. Par exemple, l'acétone présent à 28% dans les rejets de la cartouche 1, ne fait pas partie des composés de la cartouche 2. Il en est de même pour le méthylhydrazine qui représente respectivement 63% et 97% des émissions de la cartouche 1 et 2. Ceci prouve bien que dans la même journée les émissions issues d'une UIOM sont très variables et c'est là que réside le problème de la modélisation de ce type d'usine.

Les concentrations en HCNM mesurées par le FID pour ce jour, sont de l'ordre de 2,1 ppmC en amont du système de traitement des fumées. Quant à la somme des émissions des HC lourds et légers obtenues sur cartouches pour le même jour, elles sont en moyenne égales à 1,75 ppmC (gaz secs). Ces valeurs sont satisfaisantes car nous obtenons à peu près les mêmes concentrations sur cartouches et par FID.

4.4.3. Mesures en continu

Les mesures de COV totaux ont été réalisées en continu par FID. Les valeurs tiennent compte de la réponse des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques. Généralement les concentrations en HCT sont de l'ordre de 3 ppmC maximum pour les mesures en amont, et de l'ordre de 1,5 ppmC pour les mesures en aval. Elles sont moyennées sur 30 minutes et présentées pour les jours de la campagne sur la figure 7.

En conclusion, les émissions de COV de cette usine sont très négligeables, 3 ppmC maximum. Une corrélation des mesures sur cartouches d'adsorbants et par FID est mise en évidence. Le système de traitement de fumées permet la réduction d'au moins 50% des rejets dans l'atmosphère.

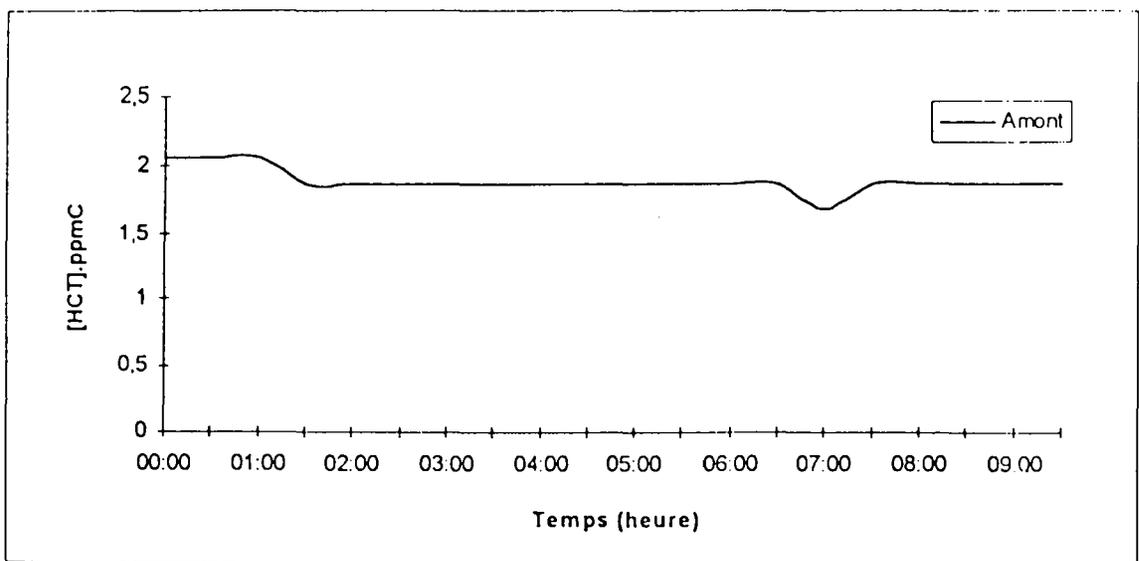
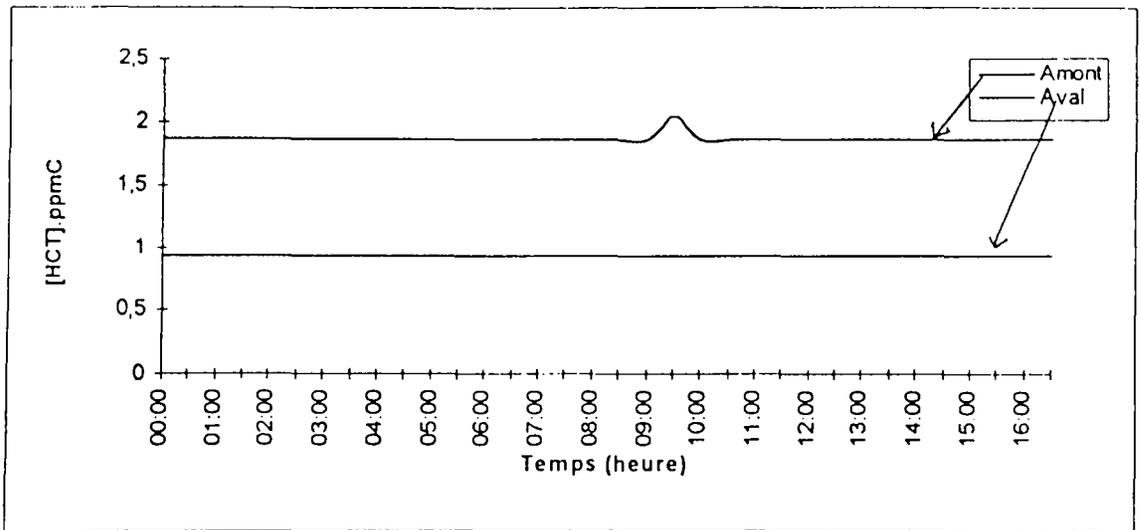
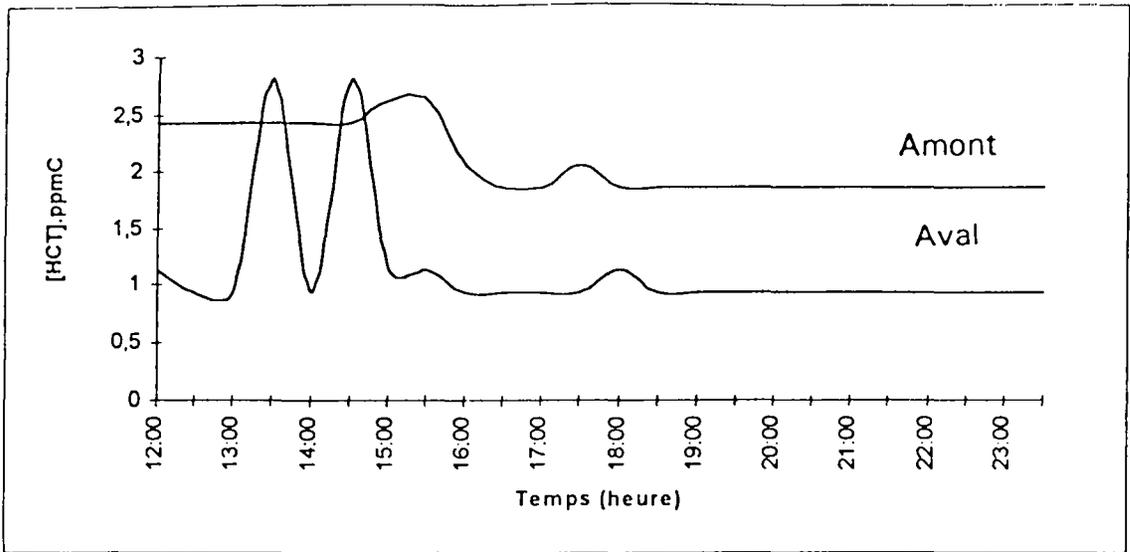


Figure 7 : Mesures des HCT par FID en amont et en aval du système de traitements de fumées à l'UIOM.

5. Campagne de mesures effectuée dans une raffinerie

5.1. Procédés de fabrication

Le pétrole brut contient un nombre considérable d'hydrocarbures, accompagnés d'impuretés diverses. L'objet du raffinage est de trier, transformer et épurer ces hydrocarbures, pour élaborer des produits répondant aux besoins quantitatifs et qualitatifs du marché. 95 % du pétrole brut sont ainsi valorisés ; environ 5 % sont utilisés pour fournir aux unités de traitement l'énergie nécessaire à leur fonctionnement.

Les principales opérations réalisées à la raffinerie en question sont les suivantes :

- Distillation : première opération de tri.
- Reformage : transformation de l'essence en carburants.
- Craquage catalytique : conversion en produits légers des distillats les plus lourds, améliorant l'équilibre de la production et la valorisation du brut.
- Désulfuration : extraction de la principale impureté qu'est le soufre, afin de protéger l'environnement.

Différents traitements intermédiaires ou finisseurs prennent place dans la chaîne des opérations. Les effluents obtenus constituent le plus généralement des bases qu'il faut ensuite mélanger pour obtenir les produits commerciaux.

5.2. Emissions de COV

Toutes les installations de combustions émettent en continu par l'intermédiaire de leur cheminée ayant une hauteur allant de 100 m à 110 m. Les rejets de C.O.V. sont occasionnés par le stockage d'hydrocarbures dans les bacs, par les fuites diffuses des unités, par les décantations des eaux usées, par les chargements de camions, de wagons, de bateaux et par les cheminées des unités de production (20, 21, 22).

5.2.1. Stockage des hydrocarbures

Les aires de stockage des hydrocarbures sont une source importante d'émission de COV. Le pétrole brut et les produits légers sont stockés dans des réservoirs à toit flottant et munis de double joint. Ces dispositifs émanant de l'arrêté du 4 septembre 1986 ont permis une diminution de l'ordre de 93% dans les rejets de COV entre 1990 et 1995. Les émissions sont calculées par l'arrêté déjà cité qui tient compte du :

- type de bacs, de la capacité totale, du volume utile, de la hauteur, du diamètre, de la couleur de la peinture ;

- type de joints, du type de réservoirs et de l'état des parois (neuves, oxydées ou revêtues) ;

- type de produits : brut, naphta léger, essences et naphta.

5.2.2. Unités de production

Les unités de production sont une source de rejets diffus de COV, estimés à 0,015% en poids par rapport au traitement brut, par une formule du concawe.

Les émissions sont dues aux fuites des vannes, des pompes, des drains, des soupapes et des brides. Une diminution de l'ordre de 60% en rejets de COV a été constatée par l'usine entre 1990 et 1995 moyennant des efforts sur la garniture double des pompes, sur la récupération des émissions (drains vers torches, soupapes) et sur la performance des filtres. En plus l'excédent de pression, le trop plein en montée de pression lors d'incidents sont envoyés dans les torchères pour y être détruits (imbrûlés) en principe par combustion complète (NO_x , SO_2).

Les émissions de fumées de fours et de torches ne se produisent qu'en cas de déréglage.

5.2.3. Décantations

Les bassins de stockage des eaux usées et de procédés émettent des COV étant donnée la teneur en hydrocarbures des eaux et du fait que les bacs sont à l'air libre. Un effort a été effectué à ce niveau permettant la réduction des émissions de COV de l'ordre de 65% entre 1990 et 1995 grâce à un investissement des eaux strippées. Les eaux chaudes sont détournées et ne sont pas déversées dans les bassins de décantations. Ceci a réduit fortement le pourcentage des hydrocarbures volatilisés.

Quant au calcul des émissions, il est réalisé ici par une formule américaine propre à l'usine et confidentielle. Elle est basée sur la température ambiante, la température de l'eau et la température du produit à 10% distillé.

5.2.4. Chargements

Les émissions lors du chargement des camions, wagons et bateaux sont la source la plus importante des rejets de COV. Les liquides lors du

remplissage chassent par les dômes les gaz mélangés à l'air et perdus par mouillage des parois. Les hydrocarbures sont majoritairement des composés en C4 et C5, très peu de composés en C3 et ensuite des composés plus lourds.

Le calcul des émissions est basé sur des formules du concawe. Pour les camions et les wagons la formule tient compte de la concentration de la vapeur contenue dans le compartiment avant chargement, du mode de chargement (chargement pluie, bras à une distance donnée, vitesse du remplissage) et de la concentration de la vapeur saturante. Pour les bateaux, elle tient compte du type de navires, du chargement précédent (produits volatils ou non volatils), du traitement du compartiment avant chargement et de la profondeur du compartiment.

Les émissions ont diminué de 16 % entre 1990 et 1995 car l'expédition se fait plus couramment par pipelines ; transport souterrain réduisant ainsi les émissions à l'air libre.

5.2.5. Cheminées

D'après les chiffres confidentiels donnés par l'usine, les émissions de cheminées de différentes unités de production sont calculées à partir des consommations de combustibles. Les estimations sont de 0,15 kg de COV/tonne de combustible liquide et de 0,086 kg de COV/tonne de gaz, calculées par des formules de l'US-EPA. Les mesures de rejets sont aussi effectuées par des organismes agréés.

Les cheminées sont considérées comme la source qui émet le moins après le stockage d'hydrocarbures.

5.2.6. Conclusion

En conclusion, d'après l'industriel une diminution de 57% des émissions de COV est observée entre 1990 et 1995 suite aux différents dispositifs de l'arrêté du 4 septembre 1986 pour la réduction des émissions de COV dues au stockage des hydrocarbures. Ces réductions entre 1990 et 1995 pour les différentes activités sont présentées dans le tableau XIV.

Activités	Stockage	Unités	Décantations	Chargements	Total
Diminution %	93%	60%	65%	16%	57%

Tableau XIV : réduction des émissions des COV entre 1990 et 1995 à la raffinerie.

Tous ces process n'émettent pas directement dans l'atmosphère mais lors de tout problème de surpression, incident, etc... les COV sont évacués

puis brûlés à la torchère. Reste les fuites diffuses difficilement quantifiables et les problèmes de remplissage, vidange des réservoirs de stockages.

Si les émissions dues au stockage d'hydrocarbures et à la décantation des eaux sont continues, les autres, émises par les torches ou les unités (fuites), ne sont qu'accidentelles et difficilement quantifiables. Pour les rejets dûs au remplissage des expéditions, elles sont variables selon les heures de fonctionnement des différents postes de chargements et de la demande. De plus, les émanations par la torche sont différentes suivant les saisons. Par exemple, l'été il y a plus de phase gazeuse donc plus de suppressions dues à la température ce qui implique un changement de production et donc des émissions.

5.3. Analyse des eaux usées des bassins de stockage et de procédés

Des eaux de pluies, des eaux qui ont été en contact avec des hydrocarbures (eaux de procédé), des eaux et hydrocarbures de diverses purges, des eaux de déballastage sont collectées vers le bassin (2800 m³). Les hydrocarbures décantés sont pompés et récupérés. L'eau ainsi débarrassée de la plus grande partie des HC est reprise vers les bassins A.P.I.. Les HC sont également récupérés par décantation avec écrémage de surface. Les eaux de sorties sont alors traitées (floculateur, flottateur, injection d'air, traitement biologique, bassin d'observation) avant rejet.

Nous avons prélevé plusieurs volumes d'eau récupérés dans les bassins de la raffinerie le 27 Janvier 1993. Notre but était d'analyser les hydrocarbures qui y sont présents. Nous avons utilisé plusieurs techniques d'extraction :

- extraction par le disulfure de carbone (ampoule à décanter)
- extraction continue avec l'hexane (extracteur continu)
- extraction des hydrocarbures du floculat avec l'hexane (filtration sur Büchner, dissolution dans l'hexane).

L'extraction par le disulfide de carbone a été vite abandonnée car le chromatogramme obtenu après injection de 0,2 µl d'extrait ne montrait la présence d'aucun pic caractéristique. Nous décrirons les deux autres techniques et montrerons les résultats des analyses.

5.3.1. Extraction continue avec l'hexane

L'extraction continue consiste à concentrer les hydrocarbures présents dans un grand volume d'eau (500 ml) dans un petit volume de solvant qui est l'hexane (20 ml). Pour permettre de recueillir un maximum

d'hydrocarbures dans l'hexane, nous avons effectué l'extraction pendant une semaine. L'hexane chargé d'hydrocarbures est recueilli au fur et à mesure dans un petit ballon. Son injection en CPG/MS permettra la séparation et l'identification des COV.

5.3.1.1. Analyse par CPG/MS

L'analyse de 0,2 µl d'hexane en CPG/MS met en évidence la présence de plusieurs alcanes. Le chromatogramme de la figure 8 présente une séparation satisfaisante et une reconnaissance d'alcane linéaires, d'alcane ramifiés, et d'alcènes figurant dans le tableau XV.

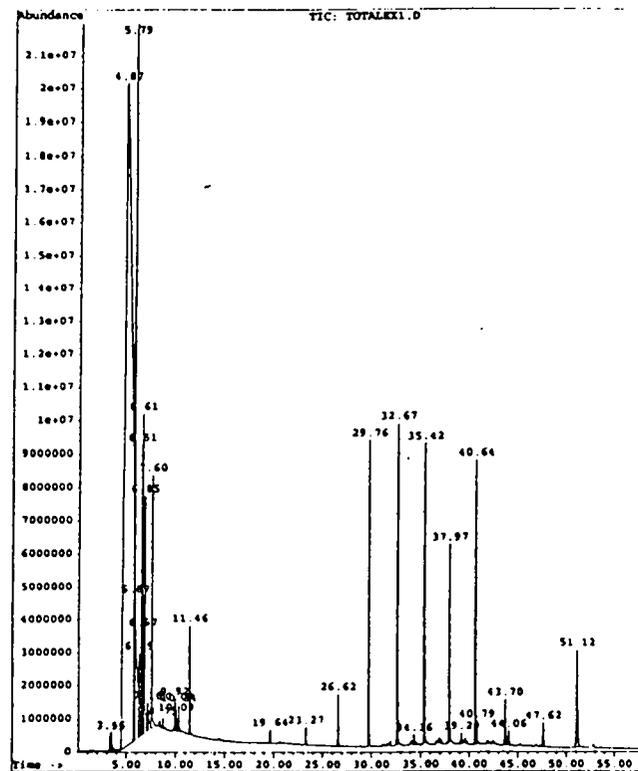


Figure 8 : Séparation chromatographique des COV par GC/MS. COV obtenus par extraction continue (eau de décantation de la raffinerie)

Temps de rétention en minutes	Composés identifiés	Formule brute
4,4	Pentane, 2-méthyl	C ₆ H ₁₄
5,79	Butane, 2,2,3-triméthyl	C ₇ H ₁₆
6,61	Hexane, méthyl	C ₇ H ₁₆
6,51	Cyclohexane	C ₆ H ₁₂
6,85	Hexane, méthyl	C ₇ H ₁₆
7,47	Heptane	C ₇ H ₁₆
11,46	Octane	C ₈ H ₁₈
19,46	Décane	C ₁₀ H ₂₂
23,27	Undécane	C ₁₁ H ₂₄
26,62	Dodécane	C ₁₂ H ₂₆
29,76	Tridécane	C ₁₃ H ₂₈
32,67	Tétradécane	C ₁₄ H ₃₀
35,42	Pentadécane	C ₁₅ H ₃₂
37,97	Hexadécane	C ₁₆ H ₃₄
40,64	Heptadécane	C ₁₇ H ₃₆
43,70	1-Octadécène	C ₁₈ H ₃₆
47,62	Eicosane, 10-méthyl	C ₂₁ H ₄₄
51,12	1,2 Benzène dicarboxylic acid, butyl 2-éthyl	C ₂₁ H ₄₄

Tableau XV : Identification des COV de l'extraction continue (eau de décantation de la raffinerie) par GC/MS

5.3.2. Extraction avec l'hexane des hydrocarbures du floculat

Nous avons procédé à l'extraction des hydrocarbures contenues dans un litre d'eau prélevé du bassin API le 27 Janvier 1993, par filtration sous vide sur Büchner. Les floculats restés sur le filtre sont récupérés avec quelques ml d'hexane, en les laissant tremper dans un cristalliseur durant quelques heures. Ensuite, nous avons procédé à l'injection de l'hexane contenant les hydrocarbures en CPG/MS.

5.3.2.1. Analyse par CPG/MS

Nous avons séparé les hydrocarbures avec la colonne capillaire SE54 installée sur le CPG/MS Hewlett-Packard. La programmation de la colonne était la suivante : 35° C, pendant 5 min, programmation à 4° C/min jusqu'à 200° C puis maintien à 200°C pendant 20 minutes. L'injection d'1 µl du solvant a permis la séparation (figure 9) et la mise en évidence de solvants (cyclohexane), d'aromatiques et d'alcane (tableau XVI).

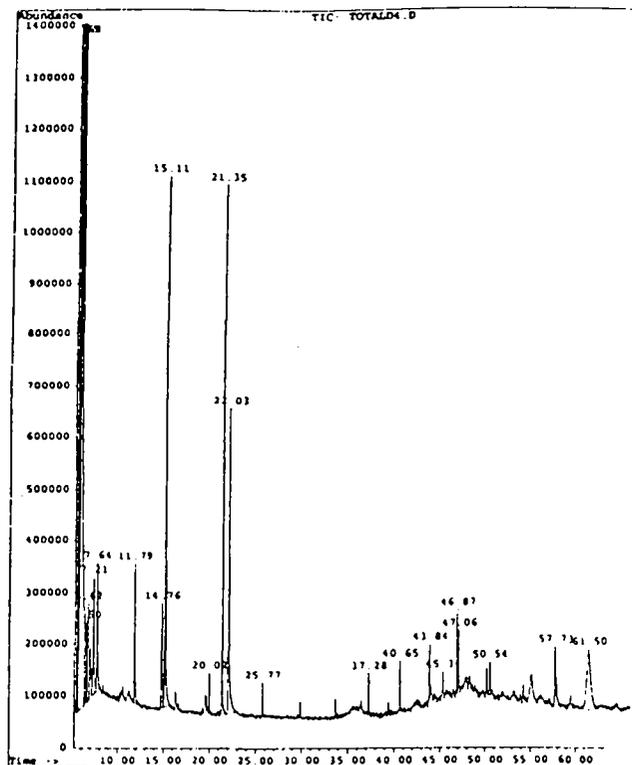


Figure 9 : Séparation chromatographique des COV extraits du floculat de l'eau de la raffinerie.

Temps de rétention (min)	Composés identifiés	Formule brute
5,45	Hexane	C_6H_{14}
5,68	Cyclohexane	C_6H_{12}
6,62	Pentane, 2, 4-diméthyl	C_7H_{16}
7,21	Pentane, 2, 2, 3-triméthyl	C_8H_{18}
7,64	Heptane	C_7H_{16}
11,79	Octane	C_8H_{18}
14,76	Benzène, 1, 3-diméthyl	C_8H_{10}
15,11	Benzène, 1, 4-diméthyl	C_8H_{10}
20,02	Octane, 3, 6-diméthyl	$C_{10}H_{22}$
21,35	Tridécano	$C_{13}H_{28}$
22,03	Benzène, Chlorométhyl	C_7H_7Cl
25,77	Décane, 6-éthyl-2-méthyl	$C_{13}H_{28}$
37,28	Tétradécane	$C_{14}H_{30}$
40,65	Pentadécane	$C_{15}H_{32}$
43,84	Hexadécane	$C_{16}H_{34}$
45,34	Tridécano, 5-propyl	$C_{16}H_{34}$
46,87	Heptadécane	$C_{17}H_{36}$
47,06	Hexadécane, 2,6,10-triméthyl	$C_{19}H_{40}$
50,54	Heptacosane	$C_{27}H_{56}$
61,5	Tritétracontane	$C_{43}H_{88}$

Tableau XVI : Identification des COV extraits du floculat (eau de la raffinerie) par GC/MS

En conclusion les composés aromatiques et les alcanes sont présents dans les eaux des bassins. Cependant ils sont majoritairement constitués de plus de dix atomes de carbone et donc peu volatils. La quantification de la partie que l'on retrouvera dans l'atmosphère est alors difficile à faire.

5.4. Mesures spécifiques de COV au crackeur catalytique

5.4.1. Craquage catalytique

Le craquage catalytique permet la conversion d'hydrocarbures lourds, en produits plus légers (gaz, essences et gazoles). L'opération est effectuée à haute température (500°C), à une pression de 2 bars en présence d'un catalyseur tel que l'aluminosilicate. La charge à craquer était de 5085 tonnes/jour. Le débit volumique des effluents gazeux est égale à 145833 Nm³/h et la température égale à 274°C.

5.4.2. Conditions de prélèvement et d'analyse

Les prélèvements de COV ont eu lieu le 2 Février 1994 à l'unité de craquage catalytique. Plusieurs cartouches ont été échantillonnées et analysées au laboratoire par GC/MS de paillasse. Nous avons joué sur la programmation de température de la colonne capillaire afin d'avoir la meilleure résolution chromatographique. Les conditions d'analyse sont celles de la cartouche que nous avons choisie pour présenter les résultats de cette campagne, et sont les suivantes :

Colonne : DB5x30mx0,32mm

Gaz vecteur : Hélium

Pression : 2 bars

T° injecteur: 170° C

T° détecteur : 160° C

T° ligne de transfert : 200°C

Programmation de T° de la colonne :

démarrage à 20° C pendant 5 minutes,
chauffage 5° C/minute jusqu'à 35° C,
chauffage 3° C/minute jusqu'à 120° C,
chauffage 10° C/minute jusqu'à 200° C,
maintien à 200° C pendant 20 minutes.

5.4.3. Identification et quantification des COV

Nous avons identifié et quantifié les hydrocarbures présents dans les effluents gazeux du crackeur catalytique. Une cartouche de tenax a servi au

prélèvement de 1,83 litres à un débit de 125 ml/min. Le chromatogramme de l'échantillon étudié est présenté dans la figure 10.

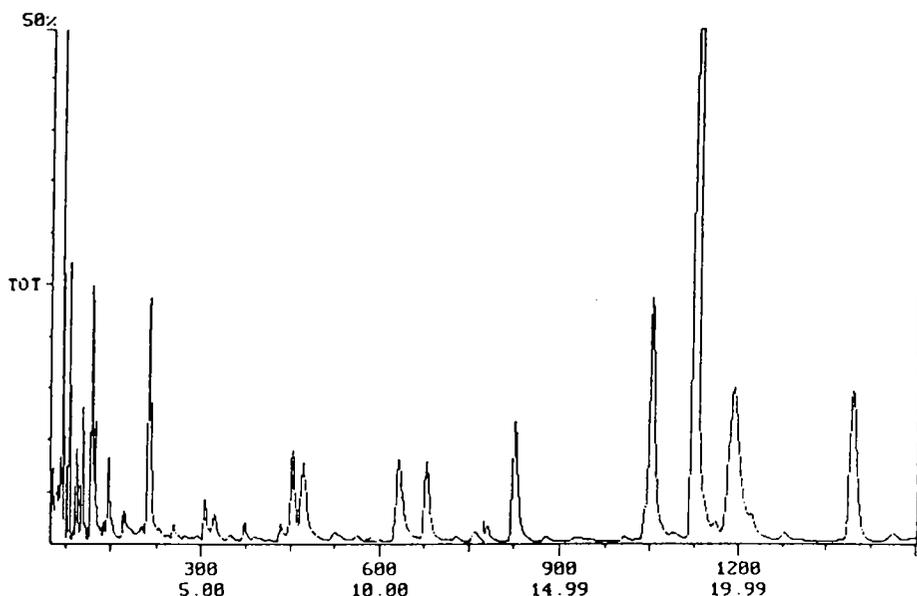


Figure 10 : Chromatogramme de l'échantillon prélevé au crackeur catalytique, obtenu par GC/MS

D'après les résultats de la quantification des émissions horaires (tableau XVII), nous constatons la part non négligeable du styrène (29%), du benzène (7%) et dérivés benzéniques (4,5%). Parmi les principaux composés figurent les benzoates (15,5%), le phénol (14%), le benzonitrile (12,5%) et les composés chlorés (4,4%). Les émissions sont de l'ordre de 0,283 Kg / h pour la cheminée en question. Nous pouvons déduire que La charge à craquer qui est égale à 5085 t/j a engendré des émissions de l'ordre de 0,283 Kg / h.

Ces valeurs serviront comme données d'entrée à la modélisation, connaissant la charge à craquer nous pouvons estimer les émissions quantitatives de COV et les introduire dans le modèle de calcul.

composés	Tr (s)	Nbre de C	M	aire	K	[ng]	[g/heure]	[ppm]	[ppm C]
Ethanethiol	74	2	62	5,33E + 05	21759	24	1,96	0,005	0,010
Dérivé chloré	146	5	173	1,89E + 06	54398	35	2,78	0,002	0,012
Benzène	212	6	78	7,25E + 06	28440	255	20,37	0,040	0,241
2 propènenitrile, chloro	306	3	87	1,30E + 06	32638	40	3,18	0,006	0,017
Acétonitrile, dichloro	373	2	109	9,84E + 05	21759	45	3,61	0,005	0,010
2 propènenitrile, chloro	434	3	87	6,37E + 05	32638	22	1,79	0,003	0,009
Toluène	453	7	92	1,00E + 06	31600	32	2,53	0,004	0,030
Benzène, chlorométhyl(1-méthyléthyl)-	472	10	168	5,13E + 06	108795	47	3,77	0,003	0,034
Chlorobenzène	678	6	112	6,21E + 06	65277	95	7,60	0,010	0,063
Ethylbenzène	730	8	106	2,20E + 05	35100	6	0,50	0,001	0,006
M-xylène	760	8	106	1,00E + 06	30700	33	2,60	0,004	0,030
Phényléthyne	782	8	102	9,27E + 05	87035	11	0,85	0,001	0,010
Styrène	829	8	104	2,18E + 06	2149	1013	80,95	0,120	0,957
Benzaldéhyde, dérivé	931	8	151	3,67E + 05	87035	4	0,34	0,000	0,003
1, 2-benzioxasole	1041	7	119	1,20E + 07	76156	342	27,32	0,035	0,247
Benzoate	1053	8	136	1,26E + 07	87035	409	32,71	0,037	0,296
Benzonitrile	1131	7	103	3,36E + 07	76156	441	35,26	0,053	0,368
Phénol	1143	6	94	3,30E + 07	65277	506	40,40	0,066	0,396
Benzofuran	1161	8	118	4,11E + 05	87035	5	0,38	0,000	0,004
Benzène, 1, 2-dichloro	1279	6	146	8,00E + 05	65277	12	0,98	0,001	0,006
Benzoate	1397	13	198	1,96E + 07	141433	139	11,07	0,009	0,112
Benzène acétonitrile, alpha.-oxo	1464	8	131	2,00E + 06	87035	23	1,84	0,002	0,017

Total =	3539	282,79	0,408	2,877
---------	------	--------	-------	-------

Tableau XVII : Identification et quantification des COV prélevés au crackeur catalytique.

6. Usine de fabrication de boîtes de boissons métalliques

6.1. Procédés industriels

La fabrication d'une boîte métallique comprend successivement les opérations principales suivantes :

- la formation de la boîte qui comporte le déroulement de la tôle, le pressage, l'emboutissage, l'étirage et la coupe,
- le lavage de la boîte,
- la mise en peinture qui comporte les sous-couches et le vernis, le séchage, l'impression et le vernis, le séchage et le laquage intérieur,
- la finition et la réduction du col,
- la palettisation (la mise en palettes).

6.2. Présentation de l'usine

Cette usine comprend quatre lignes de fabrication d'une capacité globale de 360000 boîtes par heure. Les principales installations sont les suivantes :

- une installation de compression
- une application à froid de laques par pulvérisation, la quantité de laque utilisée journalièrement est de 12960 l.
- une application à froid de vernis et peintures par contact avec des rouleaux, la quantité de vernis utilisée journalièrement est de 6753 l.
- un séchage de laques, de vernis et de peintures dans des fours utilisant des brûleurs au gaz naturel.

Les installations de combustion fonctionnant au gaz naturel sont : trois chaudières, onze fours sécheurs, huit étuves et un incinérateur.

6.3. Emissions

Les émissions de COV proviennent essentiellement des installations de mise en peinture et de séchage des boîtes. La protection et la décoration des boîtes nécessitent en effet l'utilisation de plusieurs laques, encres et vernis. Ces

produits engendrent des émissions de solvants à différents points de la ligne de production.

Compte tenu du nombre élevé de sources d'émission, environ 200 carters de captation ont été mis en place. Le rendement global de captations sera supérieur à 94,5%. Les solvants captés sont envoyés dans un incinérateur. La destruction des composés organiques volatils (23) est obtenue, selon l'industriel, par un maintien à 760°C pendant ½ seconde. Compte tenu du rendement d'incinération (98%), le rendement global de ces installations sera de 92 à 93%.

Les rejets à l'atmosphère tiennent compte de la quantité de solvants non captés (5,5 % des émissions de la source) et du flux résiduel de solvants à l'incinérateur. Les contrôles à l'émission sont assurés par un appareil de mesures en continu, de la concentration de solvants exprimée en équivalent méthane, en amont et en aval de l'incinérateur. Le processus est en général continu. Cependant, la concentration en COV peut fluctuer à cause des arrêts (changement d'impression, incidents, etc.) ou du fonctionnement des lignes en boîtes de 33 cl ou 50 cl (variation des quantités de laques, d'encre et de vernis utilisés).

6.4. Description de la campagne de mesure

6 4.1. Présentation

La campagne de mesure s'est déroulée du 24 au 28 avril 1995 dans divers endroits de l'usine. Des prélèvements de COV ont eu lieu aux fours de séchage, aux chaudières, aux ventilateurs d'extraction, aux refroidisseurs et à l'incinérateur. Ils ont été effectués sur cartouches d'adsorbants que nous avons analysées directement sur site grâce à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse embarquée dans le camion-laboratoire. Les mesures par FID n'ont pas pu avoir lieu à cause d'un problème technique.

6.4.2. Conditions opératoires

Les cartouches de prélèvements sont constituées de 280 mg de tenax ou de carbotrap B-C remplies respectivement de 200 et 100 mg. L'analyse des hydrocarbures lourds s'est effectuée dans le laboratoire mobile par CPG/MS. Les conditions d'analyse sont celles de l'annexe III.

6.4.3. Mesures des COV

6.4.3.1. Chaudières

Les mesures de COV ont eu lieu aux chaudières 1 et 2, à plusieurs moments de la campagne. Les cartouches sélectionnées pour les deux chaudières sont récapitulées dans le tableau XVII.

N° cartouche	Adsorbants	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Heure de prélèvement	[HCNM] g/h
1	Tenax	chaudière 1	28/04/1995	17h35	27,92
2	Tenax	chaudière 1	25/04/1995	15h15	17,95
3	Carbotrap B-C	chaudière 1	25/04/1995	16h30	15,6
1	Tenax	chaudière 2	26/04/1995	15h27	2,88
2	Tenax	chaudière 2	27/04/1995	15h40	8,95
3	Tenax	chaudière 2	27/04/1995	16h40	5,04

Tableau XVIII : Récapitulatif des cartouches effectuées aux chaudières 1 et 2.

Par analyse chromatographique nous avons identifié pratiquement les mêmes composés aux deux chaudières à l'exception de quelques espèces, et dans une même chaudière nous avons relevé la présence de mêmes composés à n'importe quel moment de la campagne. Nous en avons ainsi déduit que les rejets qualitatifs sont assez semblables quelles que soient les chaudières.

Nous avons sélectionné les cartouches 2 de chaque chaudière pour présenter le détail de calcul de quantification (tableaux XIX et XX). Les autres cartouches sont en annexe V.

La figure 11 représente les courants ioniques totaux obtenus par GC/MS des deux cartouches prélevées aux chaudières.

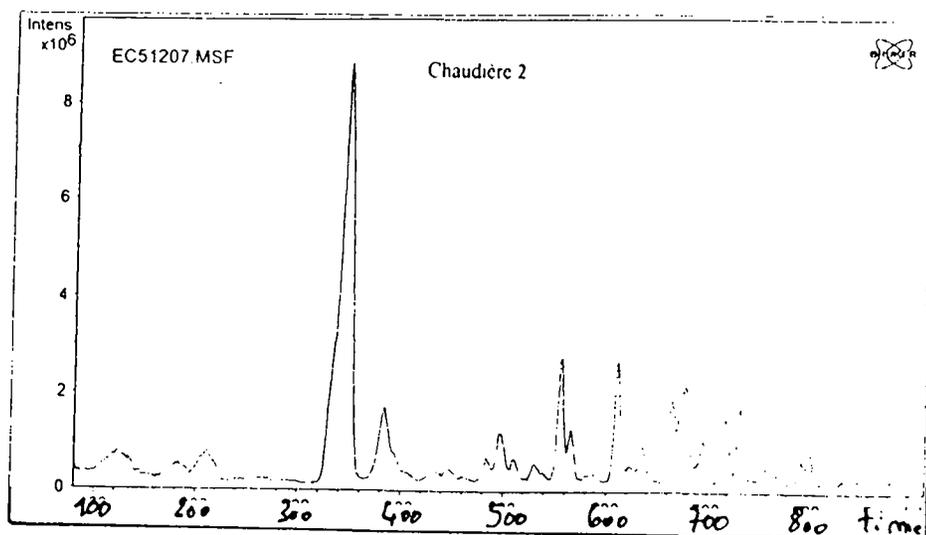
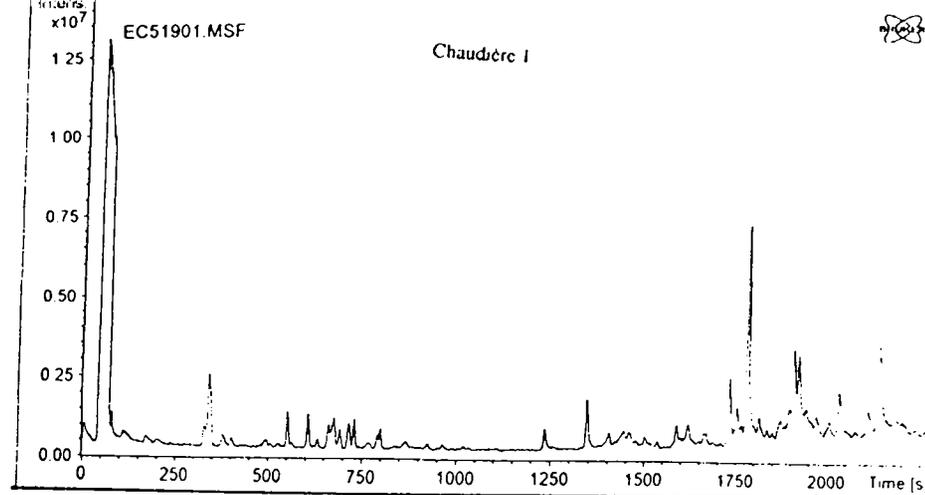


Figure 11 : Chromatogrammes obtenus par GC/MS des prélèvements effectués aux chaudières.

L'identification par spectrométrie de masse ne permet pas de différencier la position du groupement alkyle sur le noyau benzénique comme c'est le cas des diéthylbenzènes. N'ayant pas tous les étalons pour permettre de les injecter un par un et de connaître leur temps de rétention, nous nous limitons à dire un diéthylbenzène sans préciser la position du groupement alkyle. Il en est de même pour le Menthatriène ($C_{10}H_{14}$) et pour les aromatiques en $C_{11}H_{16}$. Quant aux coefficients de réponse, nous considérons que le diéthylbenzène a le même coefficient de réponse que le butylbenzène déterminé par étalonnage.

Chaudière 1: Cartouche 2

CARTOUCHE n° 2 (COV Lourds)	
Date de prélèvement : 25/04/95	Date d'analyse : 26/04/95
Adsorbant : Tenax	
FICHER n°51204 (1ère désorption), n°51205 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litre) = 1,20
 Heure du prélèvement = 15h15
 Débit de prélèvement (ml/min) = 300

CALCUL DU DEBIT NORMAL DES EFLUENTS

P des effluents gazeux (Pa) = 101345 T (°C) = 200 Vitesse (m/s) = 2,8
 = % Humidité = 0,00 Diamètre de la cheminée (m) = 0,308

Débit normal = 433,81723 Nm³/heure

QUANTIFICATION DES ALCANES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Hexane	71-84	6	86	57	32,8E+6	8609	3810	1,377	0,827	4,96
Heptane	130-146	7	100	57	6,1E+6	8992	682	0,246	0,127	0,89
Octane	237	8	114	57	4,0E+6	9666	417	0,151	0,068	0,55
Alcane (C9)	269	9	128	57	112,0E+3	15374	7	0,003	0,001	0,01
Nonane	387	9	128	57	4,8E+6	17877	270	0,098	0,039	0,35
Alcane (C10)	446	10	142	57	420,0E+3	21943	19	0,007	0,003	0,03
Alcane (C10)	496	10	142	57	1,2E+6	21943	53	0,019	0,007	0,07
Alcane (C10)	511	10	142	57	340,0E+3	21943	15	0,006	0,002	0,02
Décane	563	10	142	57	4,3E+6	25515	167	0,060	0,022	0,22
Alcane (C11)	686	11	156	57	185,0E+3	28000	7	0,002	0,001	0,01
Undécane	758	11	156	57	1,1E+6	32557	34	0,012	0,004	0,05
Dodécane	954	12	170	57	262,5E+3	39003	7	0,002	0,001	0,01
Total 1 =							5488	1,984	1,102	7,16

QUANTIFICATION DES COMPOSES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	42-67	3	58	58	2,1E+6	4271	496	0,179	0,160	0,479
Benzène	98-117	6	78	78	265,1E+6	7643	34688	12,540	8,302	49,812
Méthylisobutylcétone	167	6	100	100	553,9E+3	5211	106	0,038	0,020	0,119
Toluène	205	7	92	91	16,9E+6	11240	1507	0,545	0,306	2,141
M-xylène	341	8	106	91	55,1E+6	12760	4320	1,562	0,761	6,087
O-xylène	377	8	106	91	7,1E+6	13760	515	0,186	0,091	0,726
Propylbenzène	480	9	120	91	610,6E+3	20880	29	0,011	0,005	0,041
1, 3, 5- triméthylbenzène	503	9	120	91	30,6E+3	1874	16	0,006	0,003	0,023
Triméthylbenzène	528	9	120	91	120,0E+3	1874	64	0,023	0,010	0,090
1, 2, 4- triméthylbenzène	553	9	120	91	1,8E+6	1874	934	0,338	0,145	1,307
2- Méthylpropylbenzène	586	10	134	91	330,0E+3	18096	18	0,007	0,003	0,025
Aromatique (C10H14)	606	10	134	91	860,0E+3	23170	37	0,013	0,005	0,052
Propenylbenzène	633	10	118	91	54,1E+3	18096	3	0,001	0,000	0,005
Méthylpropylbenzène	660-673	10	134	91	3,2E+6	2585	1250	0,452	0,174	1,741
Butylbenzène	693	10	134	91	490,0E+3	23170	21	0,008	0,003	0,029
Diéthylbenzène	714	10	134	91	940,0E+3	23170	41	0,015	0,006	0,057
Diéthylbenzène	729	10	134	91	840,0E+3	23170	36	0,013	0,005	0,051
Diéthylbenzène	772	10	134	91	130,0E+3	23170	6	0,002	0,001	0,008
Menthatriène	786	10	134	91	14,4E+3	23170	1	0,000	0,000	0,001
Menthatriène	800	10	134	91	590,0E+3	23170	25	0,009	0,004	0,035
Naphtalène	926	10	128	128	1,7E+6	30000	57	0,020	0,008	0,082

Total 2 =	44171	15,968	10,010	62,910
-----------	-------	--------	--------	--------

Total 1 + 2 =	49659	17,952	11,112	70,070
---------------	-------	--------	--------	--------

Tableau XIX : Identification et quantification de la cartouche 2 effectuée à la chaudière 1.

Chaudière 2 : Cartouche 2

CARTOUCHE n° 2 (COV Lourds)	
Date de prélèvement : 27/04/95	Date d'analyse : 28/04/95
Adsorbant : Tenax	
FICHER n°51503 (1ère désorption), n°52901(2ème désorption)	

Volume prélevé (litres) = 1,20
 Heure du prélèvement = 15h40
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 300

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents gazeux (Pa) = 101345 T (°C) = 91 Vitesse (m/s) = 3,3
 % Humidité = 0 Diamètre de la cheminée (m) = 0,308

Débit normal = 664,32597 Nm³/heure

QUANTIFICATION DES ALCANES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	387	9	128	57	2E+06	17877	122	0,068	0,018	0,160
Alcane (C10)	404	10	142	57	2E+06	21943	100	0,055	0,013	0,13
Alcane (C10)	496	10	142	57	2E+06	21943	81	0,045	0,011	0,11
Alcane (C10)	510	10	142	57	680000	21943	81	0,045	0,011	0,11
Décane	563	10	142	57	5E+06	25515	180	0,100	0,024	0,237
Alcane (C11)	687	11	156	57	600000	28000	21	0,012	0,003	0,028
Alcane (C11)	698	11	156	57	155000	28000	6	0,003	0,001	0,007
Undécane	757	11	156	57	1E+06	32557	41	0,023	0,005	0,054
Dodécane	954	12	170	57	240000	39003	6	0,003	0,001	0,01
Total 1 =							631	0,349	0,084	0,830

QUANTIFICATION DE DIVERS COMPOSES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	37-63	3	58	58	2E+07	4271	3786	2,096	1,219	3,656
Benzène	99-125	6	78	78	8E+06	7643	989	0,548	0,237	1,420
Toluène	201-210	7	92	91	4E+06	11240	354	0,196	0,072	0,503
M-xylène	341	8	106	91	9E+07	12760	6861	3,798	1,208	9,667
Styrène	374	8	104	104	20000	7194	3	0,002	0,000	0,004
O-xylène	378	8	106	91	8E+06	13760	581	0,321	0,102	0,818
Propylbenzène	481	9	120	91	1E+06	20880	57	0,031	0,009	0,079
1, 3, 5- triméthylbenzène	506	9	120	91	65800	1874	35	0,019	0,005	0,049
Triméthylbenzène	528	9	120	91	190000	1874	101	0,056	0,016	0,142
1, 2, 4- triméthylbenzène	553	9	120	91	2E+06	1874	1137	0,629	0,177	1,591
2- Méthylpropylbenzène	579	10	134	91	610000	18096	34	0,019	0,005	0,047
Aromatique (C10H14)	608	10	134	91	2E+06	23170	93	0,052	0,013	0,130
Méthylpropylbenzène	662	10	134	91	2E+06	2585	820	0,454	0,114	1,143
1, 2- Diéthylbenzène	674	10	134	91	6E+06	23170	280	0,155	0,039	0,389
Butylbenzène	694	10	134	91	680000	23170	29	0,016	0,004	0,041
Diéthylbenzène	716	10	134	91	3E+06	23170	133	0,074	0,019	0,186
Diéthylbenzène	731	10	134	91	3E+06	23170	137	0,076	0,019	0,191
Menthatriène	771	10	134	91	440000	23170	19	0,011	0,003	0,026
Menthatriène	791	10	134	91	830000	23170	36	0,020	0,005	0,050
Menthatriène	802	10	134	91	1E+06	23170	55	0,030	0,008	0,076
Aromatique (C11H16)	864	11	148	91	330000	28966	11	0,006	0,001	0,016
Naphtalène	926	10	128	128	1E+06	30000	44	0,024	0,006	0,064

Total 2 =	15540	8,603	3,273	20,209
-----------	-------	-------	-------	--------

Total 1 + 2 =	16171	8,952	3,357	21,039
---------------	-------	-------	-------	--------

Tableau XX : Identification et quantification de la cartouche 2 effectuée à la chaudière 2.

L'identification par spectrométrie de masse ne permet pas de différencier la position du groupement alkyle sur le noyau benzénique comme c'est le cas des diéthylbenzènes. N'ayant pas tous les étalons pour permettre de les injecter un par un et de connaître leur temps de rétention, nous nous limitons à dire un diéthylbenzène sans préciser la position du groupement alkyle.

Chaudière 1

Par comparaison des résultats de 2 cartouches effectuées à la chaudière 1 le 25 avril 1995 nous pouvons principalement déduire que :

- le benzène et le toluène sont présents dans les rejets, avec des pourcentages quantitatifs respectifs de 70% et 3%. Nous avons ainsi tracé une fonction linéaire entre les concentrations de chaque espèce et les concentrations globales des HCNM mesurées sur cartouches (figure 12).

- le m-xylène, l'o-xylène et le propylbenzène sont présents dans les rejets mais il est plus difficile d'établir une linéarité entre leur réponse et celle de l'ensemble des hydrocarbures. Mais nous avons tout de même trouvé une fonction polynomiale entre les concentrations de chaque espèce et la réponse globale des HCNM mesurées sur cartouches. Nous illustrons l'exemple du m-xylène qui a un pourcentage maximal de 9 % par rapport à la réponse totale des HC (figure 12).

- les alcanes présentent un pourcentage entre 11% et 15% de la réponse globale des HCNM. La linéarité ici est moins évidente à établir.

- l'acétone, le (MIBK), les triméthylbenzènes et les méthylpropylbenzènes font partie des émissions qualitatives et quantitatives mais avec un pourcentage négligeable et sans linéarité.

- la production de ce jour était de 46523 boîtes / h sur la ligne 1, et à deux moments différents de la journée nous avons constaté que les HCNM varient entre 15,6 et 17,95 g / h.

Si dans l'avenir nous connaissons la production d'un jour bien précis avec les conditions de débit, de température et de pression d'une chaudière fonctionnant avec les mêmes combustibles que celle présente, nous pouvons estimer les émissions qualitatives et quantitatives de COV spécifiques d'après les fonctions mathématiques établies auparavant.

Quant à la réponse des HCNM pour le 28 avril 1995, elle est plus importante que celle du 25 avril et égale à 27,9 g / h car la production était aussi plus importante ce jour et égale à 57436 boîtes / h. L'acétone est l'élément majeur quantifié pendant ce prélèvement.

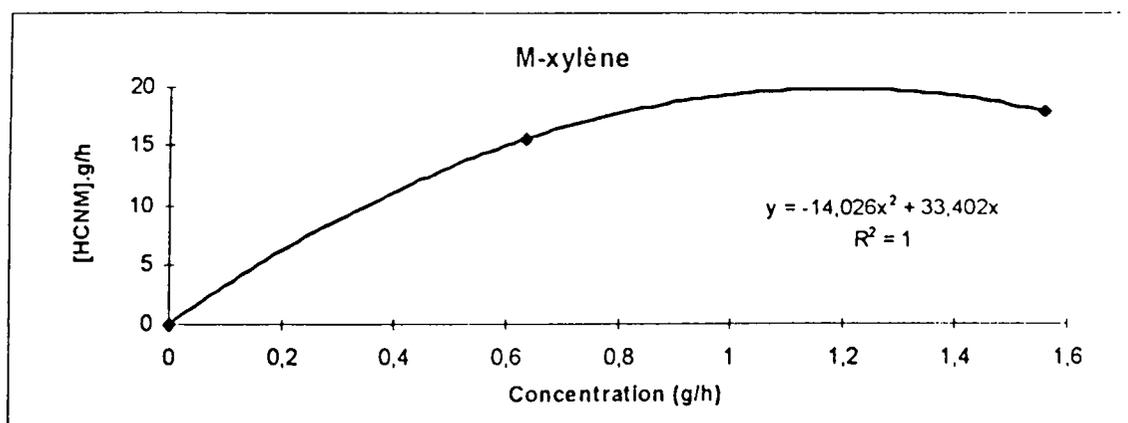
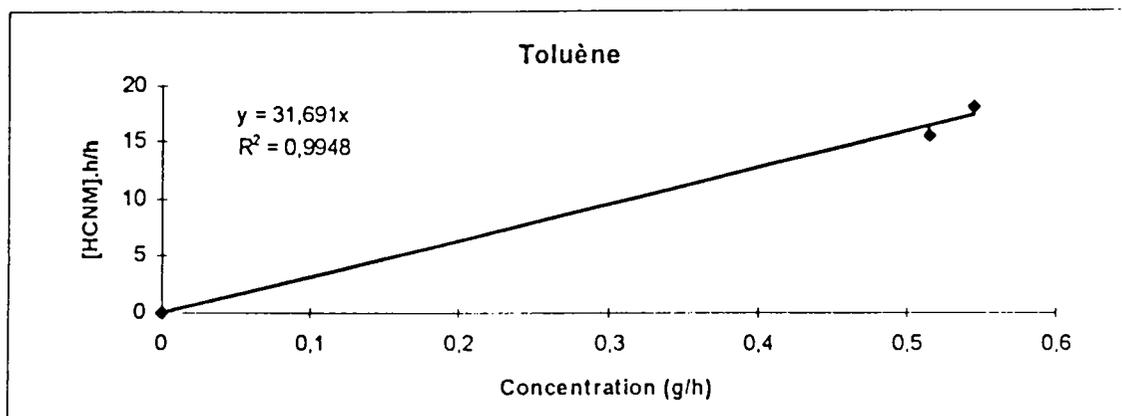
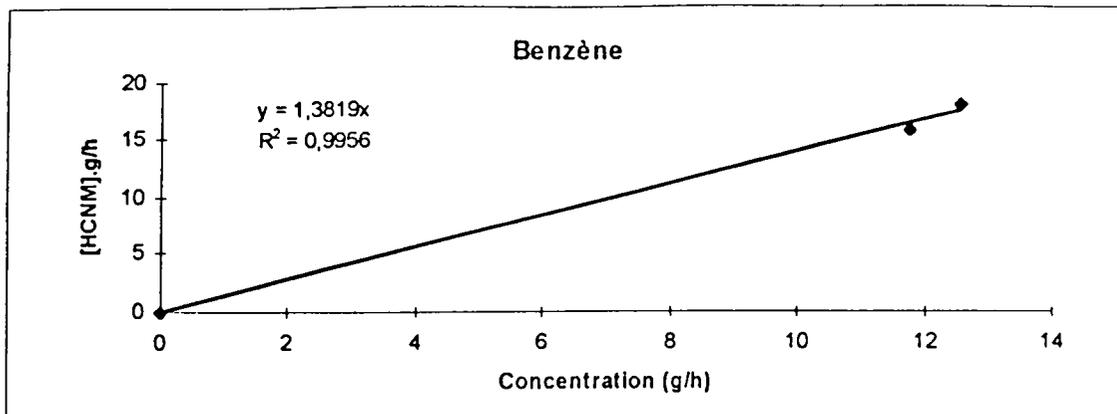


Figure 12 : Concentrations du benzène, du toluène et du m-xylène en fonction de celle des HCNM mesurées sur cartouches à la chaudière 1.

Chaudière 2

D'après les résultats de 2 cartouches effectuées à la chaudière 2 le 27 avril 1995 nous pouvons déduire que :

- l'acétone est majoritaire dans les émissions de la chaudière 2, et il présente en moyenne 36% des HC quantifiées. Toutefois nous n'avons pas pu établir une linéarité entre sa réponse et la réponse globale des HC.

- le benzène et le toluène sont présents dans les rejets, avec des pourcentages moyens respectifs de 4,5 % et 2,4 %. Nous avons ainsi tracé une fonction linéaire pour le toluène et polynomiale pour le benzène. Nous constatons que les concentrations du benzène sont nettement plus faibles à la chaudière 2 qu'à la chaudière 1 (figure 13).

- le m-xylène, l'o-xylène et le propylbenzène font respectivement : 36%, 3,2% et 0,5% des HC. Nous avons pu trouver des fonctions polynomiales entre les concentrations de chaque espèce et la réponse globale des HCNM mesurées sur cartouches. Nous illustrons l'exemple du m-xylène (figure 13).

- les alcanes présentent en moyenne une réponse de 3,25% de la réponse globale des HCNM.

- les triméthylbenzènes, les méthylpropylbenzènes et le menthatriène font partie des émissions, mais en quantité négligeable et sans linéarité.

La production de ce jour était de 50272 boîtes/h sur la ligne 2, et les concentrations des HCNM varient entre 5,04 et 8,95 g/h. Donc nous pouvons considérer en moyenne une réponse égale à 7 g/h pour une production de 50272 boîtes/h. Si dans l'avenir nous connaissons la production, nous pouvons en déduire les émissions qualitatives et quantitatives de COV spécifiques.

Quant aux émissions horaires des HCNM pour le 26 avril 1995, elles sont plus faibles que celles du 27 avril et égales à 2,9 g/h; car la production, elle aussi, était plus faible et égale à 34738 boîtes/h. Néanmoins les mêmes composés sont présents dans les rejets avec une ressemblance quantitative.

Conclusion

Nous avons mis en évidence la quantité négligeable d'alcanes mais en revanche la présence quantitative beaucoup plus importante de solvants comme l'acétone et la méthylisobutylcétone et de composés aromatiques tel que le m-xylène. La présence physique de ces hydrocarbures vient de la composition des enduits utilisés qui comportent essentiellement des xylènes, du méthylisobutylcétone et du butylglycol d'après les renseignements fournis par l'industriel.

Normalement les chaudières fonctionnent au gaz naturel avec une combustion atmosphérique. L'existence des hydrocarbures est sans doute due au stockage de laques, d'encre et de vernis et qui engendre l'émission des solvants volatils qui se trouvent ensuite dans l'air ambiant de l'usine.

Enfin une corrélation entre les émissions de COV spécifiques des chaudières et la production de boîtes métalliques a été mise en évidence et pourra ainsi servir comme donnée numérique à la modélisation.

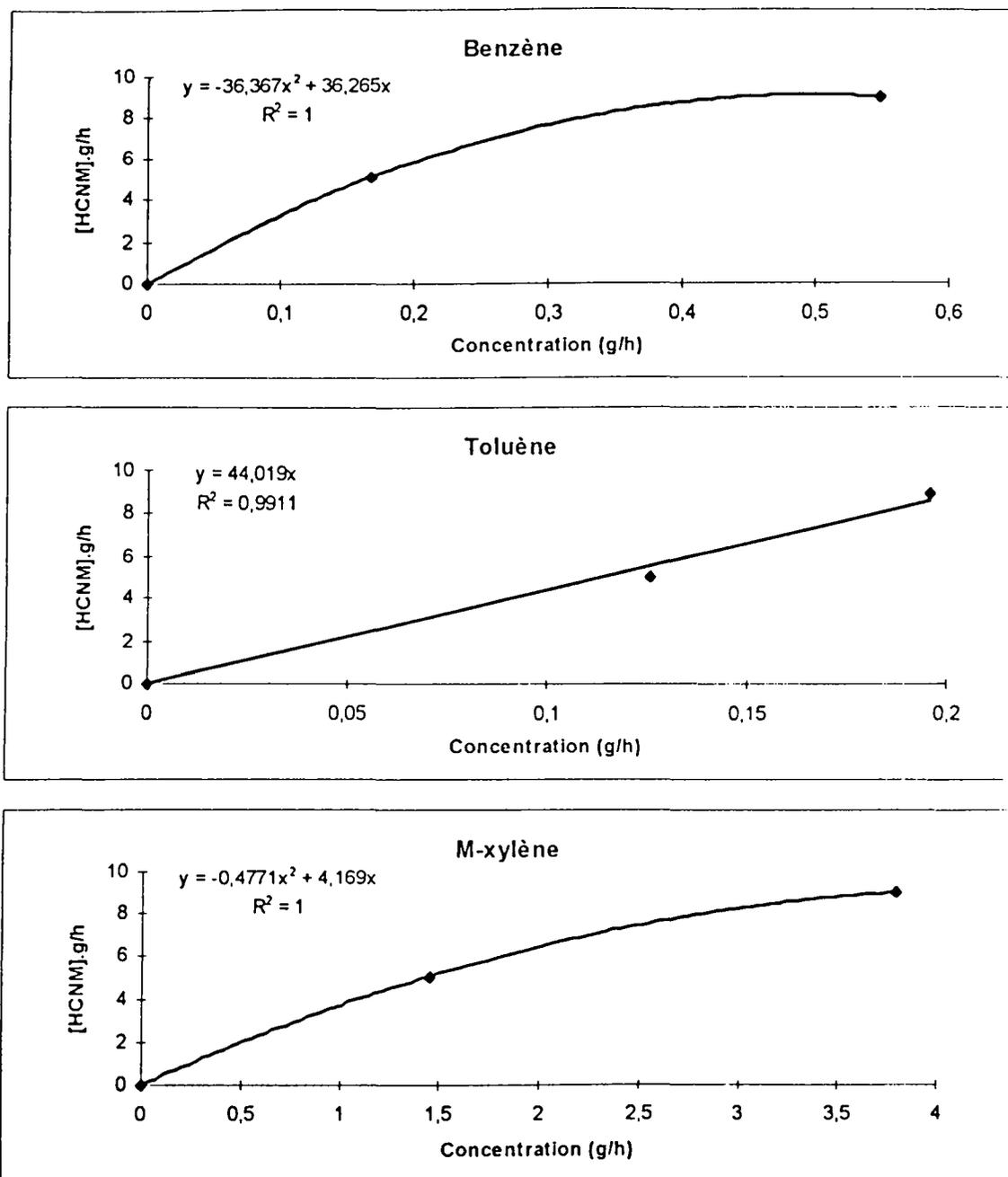


Figure 13 : Concentrations du benzène, du toluène et du m-xylène en fonction de celle des HCNM mesurées sur cartouches à la chaudière 2.

6.4.3.2. Fours sécheurs

Aux chaudières 1 et 2 correspondent plusieurs fours sécheurs ayant comme rôle le séchage de boîtes après leur mise en peinture.

Cette étape du procédé de fabrication pourrait être la source d'émissions de certains hydrocarbures émanés des vernis et encres ayant été préalablement appliqués aux boîtes.

Les mesures de COV spécifiques ont eu lieu aux fours sècheurs de la ligne 1 et 2, à divers moments de la campagne. Elles sont représentées par trois cartouches décrites dans le tableau XXI.

N° cartouche	Adsorbants	Lieu de prélèvement	Date et heure de prélèvement	[HCNM] ppmC	[HCNM] g/h
1	Tenax	ligne 1 sècheur 5	24/04/1995 16h00	18,55	66,53
2	Carbotrap B-C	ligne 1 sècheur 5	24/04/1995 16h10	15,5	55,59
3	Tenax	ligne 2 sècheur 8	25/04/1995 11h30	23,49	37,96

Tableau XXI : Récapitulatif des cartouches effectuées aux fours sècheurs.

La figure 14 représente le courant ionique total obtenu par GC/MS de la cartouche 1 et le tableau XXII l'identification et la quantification correspondante. Les autres cartouches sont présentées en annexe V.

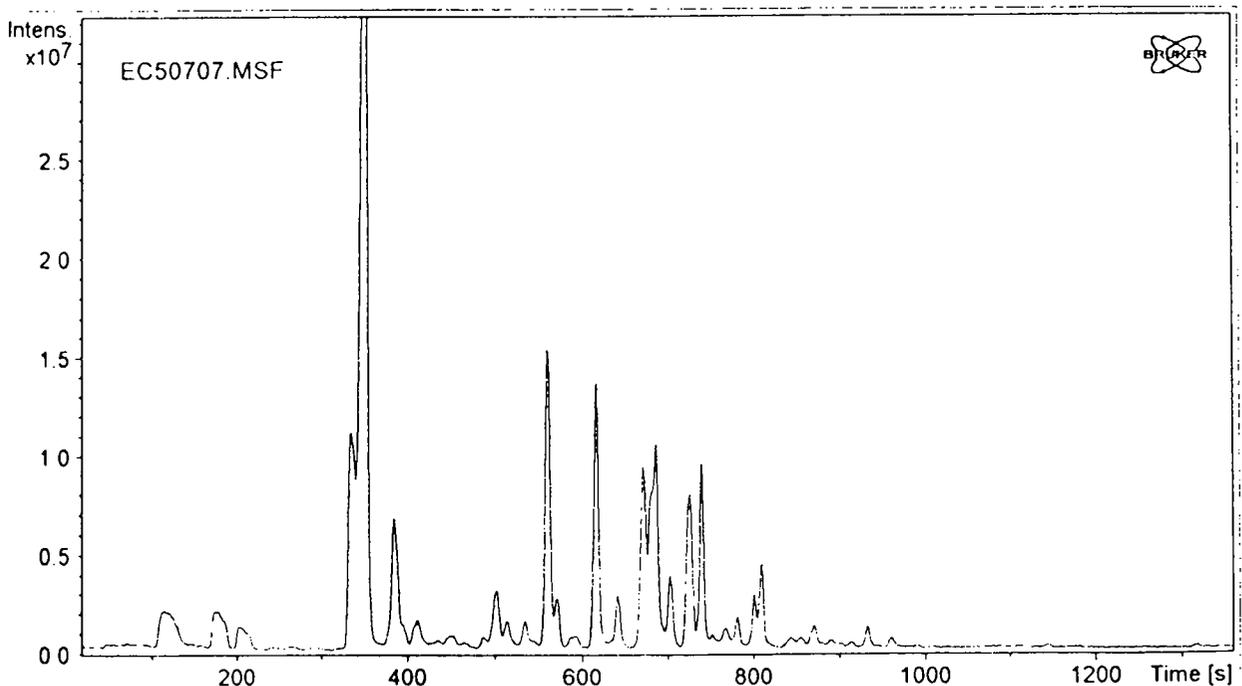


Figure 14 : Chromatogramme de la cartouche 1 effectuée au four sècheur.

Divers composés	Tr (s)	Nbre de C	M g/mole	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Méthylisobutylcétone	172	6	100	100	2,3E+6	5211	437	1,315	0,049	0,294
Toluène	207	7	92	91	5,4E+6	11240	480	1,442	0,058	0,409
Ethylbenzène	331	8	106	91	30,0E+6	13980	2148	6,457	0,227	1,816
M-xylène	350	8	106	91	123,8E+6	12760	9700	29,154	1,025	8,200
Styrène	382	8	104	104	1,6E+6	7194	222	0,667	0,024	0,191
O-xylène	384	8	106	91	14,9E+6	13760	1083	3,256	0,114	0,916
Propylbenzène	485	9	120	91	1,3E+6	20880	63	0,189	0,006	0,053
1, 3, 5- triméthylbenzène	500	9	120	91	717,1E+3	1874	383	1,150	0,036	0,321
Triméthylbenzène	531	9	120	91	513,1E+3	1874	274	0,823	0,026	0,230
1, 2, 4- triméthylbenzène	559	9	120	91	4,4E+6	1874	2357	7,084	0,220	1,980
2- Méthylpropylbenzène	585	10	134	91	1,5E+6	18096	84	0,251	0,007	0,070
Aromatique (C10H14)	615	10	134	91	4,6E+6	23170	197	0,593	0,016	0,165
propenylbenzène	643	10	118	91	748,4E+3	18096	41	0,124	0,004	0,039
Méthylpropylbenzène	670	10	134	91	4,2E+6	2585	1606	4,826	0,134	1,342
1, 2- diéthylbenzène	683	10	134	91	7,5E+6	23170	324	0,973	0,027	0,271
Butylbenzène	686	10	134	91	6,4E+6	23170	275	0,826	0,023	0,230
Méthylpropylbenzène	700	10	134	91	1,8E+6	2585	710	2,134	0,059	0,594
Diéthylbenzène	723	10	134	91	6,5E+6	23170	281	0,844	0,023	0,235
Diéthylbenzène	738	10	134	91	5,9E+6	23170	255	0,767	0,021	0,213
Diéthylbenzène	751	10	134	91	358,2E+3	23170	15	0,046	0,001	0,013
Menthatriène	780	10	134	91	912,3E+3	23170	39	0,118	0,003	0,033
Menthatriène	799	10	134	91	1,4E+6	23170	59	0,177	0,005	0,049
Menthatriène	808	10	134	91	2,6E+6	23170	112	0,337	0,009	0,094
Aromatique (C11H16)	855	11	148	91	95,2E+3	28966	3	0,010	0,000	0,003
Aromatique (C11H16)	870	11	148	91	523,3E+3	28966	18	0,054	0,001	0,015
Aromatique (C11H16)	895	11	148	91	44,0E+3	28966	2	0,005	0,000	0,001
Aromatique (C11H16)	913	11	148	91	129,1E+3	28966	4	0,013	0,000	0,004
Naphtalène	931	10	128	128	4,9E+6	30000	162	0,488	0,014	0,142
Total 2 =							21335	64,124	2,136	17,922
Total 1+2 =							22135	66,169	2,199	18,553

Tableau XXII : Identification et quantification de la cartouche 1 effectuée au four sécheur 5.

L'examen des résultats de deux cartouches effectuées au four sécheur 5 le 24 avril 1995 nous amène à déduire les pourcentages quantitatifs moyens pour les principaux composés (tableau XXIII) et nous pouvons conclure que :

- le toluène, l'éthylbenzène, le m-xylène, l'o-xylène et le propylbenzène sont présents dans les rejets d'une façon linéaire car nous pouvons établir des fonctions de type $y = ax$ avec des coefficients de corrélation proches de 1. Nous constatons que le m-xylène est l'espèce majoritaire puis suivent l'éthylbenzène et l'o-xylène.

- les triméthylbenzènes (10,9%) et les méthylpropylbenzènes (15,5%) présentent cette fois-ci en moyenne 26% des émissions de COV, mais une non linéarité est mise en évidence par des fonctions de type $y = ax^2 + bx$.

- la production de ce jour est de 53112 boîtes/h, et les concentrations des HCNM varient entre 55,59 et 66,53 g/h. Donc nous pouvons considérer en moyenne une réponse de l'ordre de 61 g/h pour une production de 53112 boîtes/h.

composés	Alcanes	MIBK	Toluène	Ethylbenzène
Pourcentage	2,7%	2,3%	2,16%	10,35%

M-xylène	O-xylène	Propylbenzène	Triméthylbenzène	Méthylpropylbenzène
45,2%	4,9%	0,27%	10,9%	15,5%

Tableau XXIII : Pourcentages quantitatifs des espèces organiques identifiées au sécheur 5.

Quant à la réponse des HCNM le 25 avril 1995 au sécheur 8, elle est plus faible que celle du sécheur 5 le 24 avril et égale à 38 g/h. La production était plus faible (46523 boîtes/h). Néanmoins nous signalons la quantité majoritaire d'acétone (58%) et une diminution du m-xylène jusqu'à 11%. Cependant la majorité des composés sont présents dans les rejets des sécheurs.

Conclusion

En conclusion nous avons identifié les mêmes composés aux deux fours sécheurs, à deux moments différents de la campagne et nous pouvons en déduire que les rejets qualitatifs y sont identiques. Quant à la quantité rejetée, il est évident qu'une corrélation existe avec la production du jour considéré. Ceci servira à prévoir les données numériques nécessaires à la modélisation pour toutes les heures d'une journée.

6.4.3.3. Ventilateurs d'extraction

La décoration, l'enduction, le vernissage et la palettisation de boîtes métalliques sont une source importante d'émission de solvants et de COV. L'usine a installé en plus de carters de captation de solvants, des ventilateurs d'extraction permettant de chasser l'air intérieur qui éventuellement pourrait contenir des solvants malgré la présence de capteurs. Les mesures de COV spécifiques ont eu lieu aux ventilateurs de la ligne 1 et 2, à divers moments de la campagne. Pour présenter le détail de calcul de quantification nous avons sélectionné quatre cartouches de tenax décrites dans le tableau XXIV.

N° de cartouche	Lieu de prélèvement	Date et heure de prélèvement	Production boîtes/h	[HCNM] ppmC	[HCNM] g/h
1	ligne 1, ventilateur enduction-décoration	26/04/1995 11h35	48980	76,87	1219
2	ligne 1, ventilateur enduction-décoration	28/04/1995 17h47	48116	66,55	983
3	ligne 2, ventilateur vernissage 2-2	26/04/1995 16h15	22500	90,80	1223
4	ligne 1, ventilateur palettisation	26/04/1995 15h27	48980	70,56	1072

Tableau XXIV : Récapitulatif des cartouches effectuées aux ventilateurs d'extraction.

La figure 15 représente les courants ioniques totaux obtenus par GC/MS des trois cartouches sélectionnées aux ventilateurs d'extraction. Seulement les résultats de la cartouche 1 et 3 seront présentés ici (tableaux XXV et XXVI), les autres cartouches seront en annexe V.

Ventilateur enduction-décoration

Si nous considérons les deux cartouches 1 et 2 effectuées le 26 et le 28 avril au ventilateur enduction et décoration, nous pouvons déduire les pourcentages quantitatifs moyens pour les principaux composés (tableau XXVII).

composés	Acétone	Butanol	Toluène	Ethylbenzène
Pourcentage	25%	23%	2,5%	7,5%

M-xylène	O-xylène	Triméthylbenzène	Méthylpropylbenzène	Alcanes
14%	2,2%	5,5%	12%	1,5%

Tableau XXVII : Pourcentages quantitatifs des espèces organiques identifiées au sécheur 5.

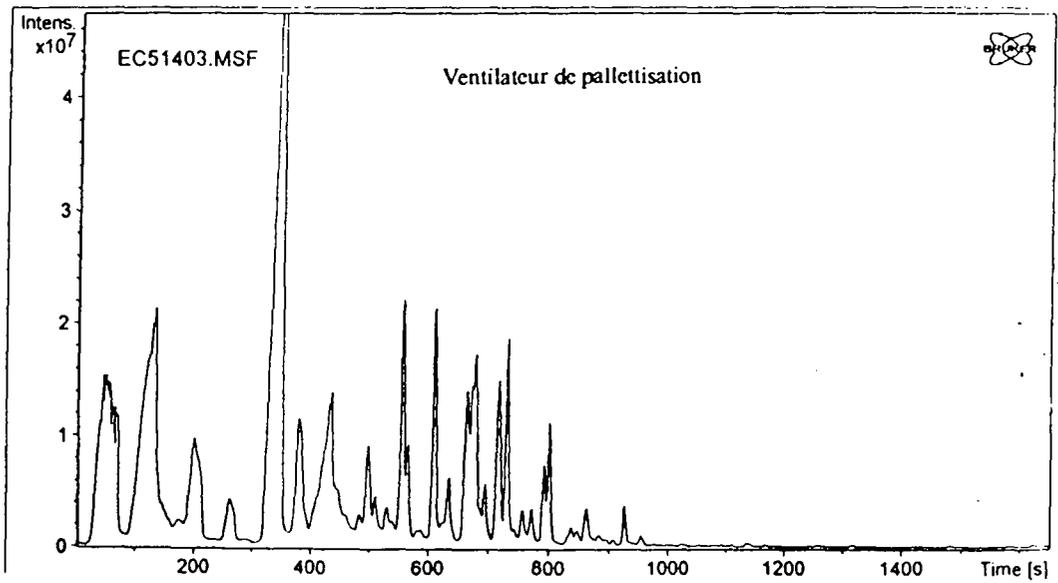
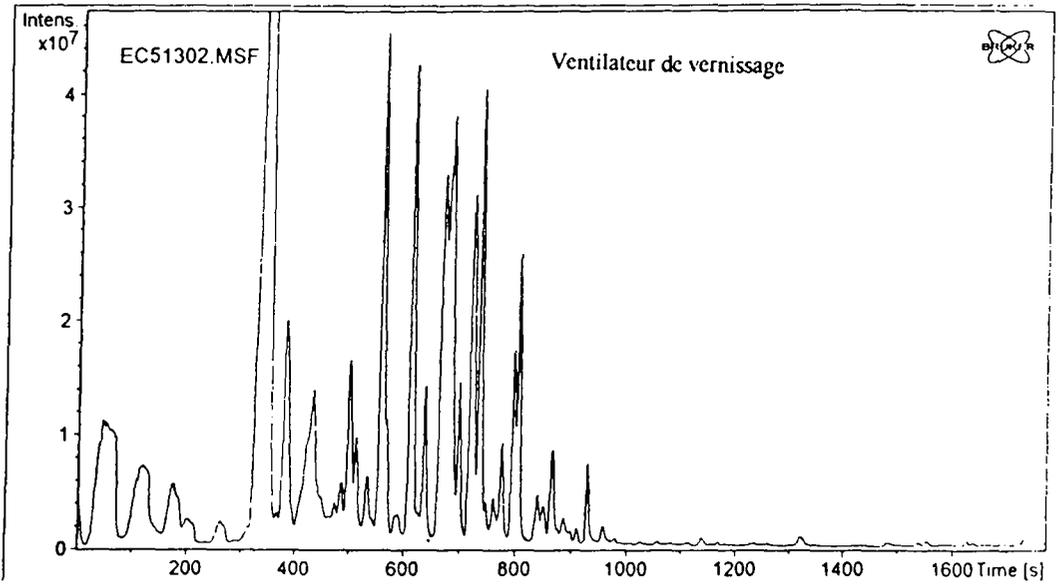
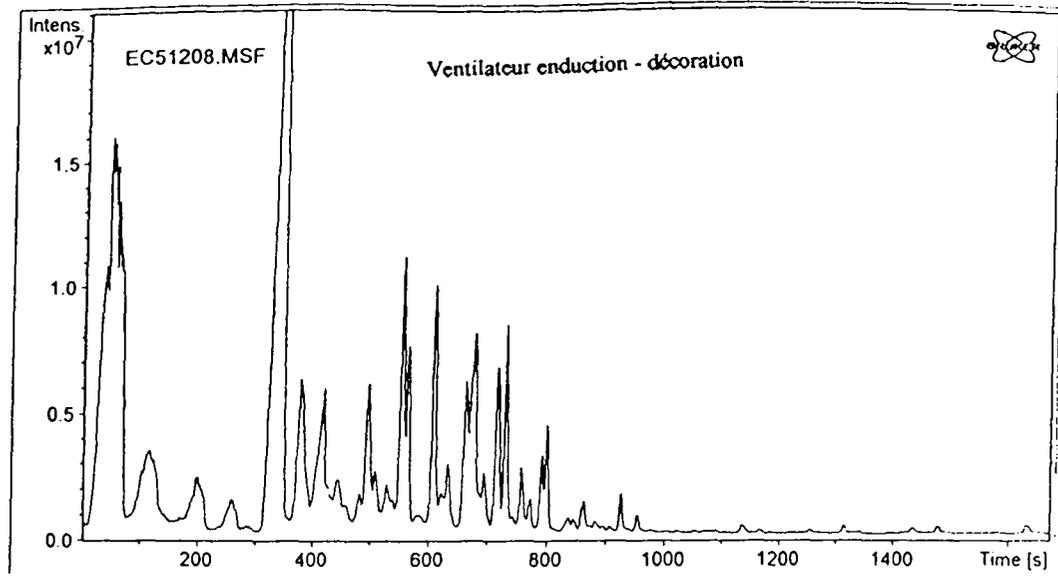


Figure 15 : Chromatogrammes obtenus par GC/MS des prélèvements effectués aux ventilateurs d'extraction.

Ventilateur enduction-décoration : cartouche 1

CARTOUCHE n°1 (COV Lourds)	
Date de prélèvement : 26/04/95	Date d'analyse : 26/04/95
Adsorbant : Tenax	
FICHER n°51208 (1ère désorption), n°51209 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litres) = 1,20
 Heure du prélèvement = 11h35 - 11h39
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 300
 =

Débit normal = 21869 Nm3/heure

Le débit normal est celui donné par l'usine

QUANTIFICATION DES ALCANES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	388	9	128	57	9E+06	17877	482	8,792	0,070	0,633
Décane	563	10	142	57	2E+07	25515	706	12,867	0,093	0,928
Alcane en C11	687	11	156	57	2E+06	28000	66	1,204	0,008	0,087
Alcane en C11	699	11	156	57	76567	28000	27	0,498	0,003	0,036
					0					
Undécane	757	11	156	57	5E+06	32557	155	2,821	0,019	0,204
Dodécane	953	12	170	57	97207	39003	25	0,454	0,003	0,033
					0					
Tridécane	1139	13	184	57	27198	44853	6	0,111	0,001	0,008
					0					
Tétradécane	1314	14	198	57	46289	50108	12	0,216	0,001	0,016
					0					
Hexadécane	1631	16	226	57	47144	60359	11	0,192	0,001	0,014
					0					
Total 1 =							1490	27,156	0,198	1,959

Divers composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	43-67	3	58	58	8E+07	4271	18295	333,409	5,888	17,665
1-Butanol	112	4	74	56	4E+07	1922	22646	412,708	5,713	22,852
Toluène	203	7	92	91	2E+07	11240	1430	26,067	0,290	2,032
Ethylbenzène	333	8	106	91	6E+07	13980	3951	72,006	0,696	5,567
M-xylène	342	8	106	91	1E+08	12760	9013	164,251	1,587	12,698
Styrène	369	8	104	104	165450	7194	23	0,419	0,004	0,033
O-xylène	378	8	106	91	2E+07	13760	1399	25,503	0,246	1,972
Propylbenzène	481	9	120	91	3E+06	20880	158	2,884	0,025	0,222
1, 3, 5- triméthylbenzène	496	9	120	91	1E+06	1874	778	14,172	0,121	1,089
Triméthylbenzène	528	9	120	91	563393	1874	301	5,479	0,047	0,421
1, 2, 4- triméthylbenzène	553	9	120	91	4E+06	1874	1952	35,579	0,304	2,733
2- Méthylpropylbenzène	579	10	134	91	719370	18096	40	0,724	0,006	0,055
Aromatique (C10H14)	608	10	134	91	3E+06	23170	134	2,441	0,019	0,187
Méthylpropylbenzène	619	10	134	91	211290	2585	82	1,490	0,011	0,114
Butylbenzène	662	10	134	91	3E+06	23170	133	2,416	0,018	0,185
Méthylpropylbenzène	694	10	134	91	1E+07	2585	4140	75,441	0,577	5,767
Diéthylbenzène	716	10	134	91	6E+06	23170	251	4,575	0,035	0,350
Diéthylbenzène	730	10	134	91	5E+06	23170	237	4,323	0,033	0,330
Diéthylbenzène	743	10	134	91	285950	23170	12	0,225	0,002	0,017
Menthatriène	772	10	134	91	823010	23170	36	0,647	0,005	0,049
Menthatriène	791	10	134	91	2E+06	23170	79	1,442	0,011	0,110
Menthatriène	800	10	134	91	269300	23170	12	0,212	0,002	0,016
Aromatique (C11H16)	845	11	148	91	144220	28966	5	0,091	0,001	0,007
Aromatique (C11H16)	847	11	148	91	199730	28966	7	0,126	0,001	0,010
Aromatique (C11H16)	863	11	148	91	666810	28966	23	0,420	0,003	0,032
Naphtalène	925	10	128	128	8E+06	30000	273	4,968	0,040	0,398
Total 2 =							65409	1192,017	15,684	74,909
Total 1+ 2 =							66899	1219	16	77

Tableau XXV : Identification et quantification de la cartouche 1 effectuée au ventilateur d'induction et décoration.

Ventilateur vernissage 2-2 : cartouche 3

CARTOUCHE n°3 (COV Lourds)	
Date de prélèvement : 26/04/95	Date d'analyse : 26/04/95
Adsorbant : Tenax	
FICHER n°51302 (1ère désorption), n°51303 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litres) = 2,00
 Heure du prélèvement = 16h15 -
 16h21
 Débit de prélèvement (ml/mn) 300
 =

Débit normal = 21869 Nm3/heure

Le débit est celui donné par l'usine

QUANTIFICATION DES ALCANES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppmC]
Nonane	391	9	128	57	13,4E+6	17877	752	8,218	0,066	0,592
Décane	566	10	142	57	26,8E+6	25515	1050	11,486	0,083	0,829
Alcane en C11	690	11	156	57	5,0E+6	28000	177	1,940	0,013	0,140
Undécane	760	11	156	57	8,2E+6	32557	251	2,742	0,018	0,198
Alcane en C12	815	12	170	57	143,4E+3	33542	4	0,047	0,000	0,003
Dodécane	955	12	170	57	1,2E+6	39003	31	0,337	0,002	0,024
Tridécane	1143	13	184	57	746,2E+3	44853	17	0,182	0,001	0,013
Tétradécane	1321	14	198	57	3,0E+6	50108	59	0,648	0,003	0,047
Alcane en C16	1551	16	226	57	790,3E+3	51909	15	0,166	0,001	0,012
Alcane en C17	1736	17	240	57	2,7E+6	57000	47	0,510	0,002	0,037
Total 1 =							2403	26,275	0,189	1,895

Tableau XXVI : identification et quantification de la cartouche 3 effectuée au ventilateur de vernissage

Divers composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	43-69	3	58	58	23,2E+6	4271	5423	59,303	1,047	3,142
Benzène	71-75	6	78	78	10,9E+6	7643	1426	15,591	0,205	1,228
1-Butanol	129	4	74	56	14,5E+6	1922	7557	82,635	1,144	4,575
Méthylisobutylcétone	184	6	100	100	4,7E+6	5211	897	9,813	0,101	0,603
Toluène	208	7	92	91	29,0E+6	11240	2582	28,236	0,314	2,201
Ehylbenzène	323	8	106	91	21,9E+6	13980	1569	17,153	0,166	1,326
M-xylène	348	8	106	91	564,1E+6	12760	44210	483,415	4,672	37,372
O-xylène	381	8	106	91	88,4E+6	13760	6427	70,277	0,679	5,433
Propylbenzène	484	9	120	91	24,1E+6	20880	1153	12,603	0,108	0,968
1, 3, 5-triméthylbenzène	511	9	120	91	8,2E+6	1874	4387	47,965	0,409	3,685
Triméthylbenzène	531	9	120	91	2,1E+6	1874	1097	12,001	0,102	0,922
1, 2, 4 triméthylbenzène	559	9	120	91	16,6E+6	1874	8878	97,080	0,829	7,458
2- Méthylpropylbenzène	582	10	134	91	5,0E+6	18096	276	3,018	0,023	0,231
Aromatique (C10H14)	614	10	134	91	21,7E+6	23170	937	10,240	0,078	0,783
Propenylbenzène	636	10	118	91	4,7E+6	20880	223	2,442	0,021	0,212
Méthylpropylbenzène	670	10	134	91	32,3E+6	2585	12476	136,417	1,043	10,428
1, 2-Diéthylbenzène	678	10	134	91	59,8E+6	23170	2581	28,222	0,216	2,157
Méthylpropylbenzène	698	10	134	91	4,7E+6	2585	1829	20,004	0,153	1,529
Diéthylbenzène	722	10	134	91	27,8E+6	23170	1200	13,120	0,100	1,003
Diéthylbenzène	736	10	134	91	25,7E+6	23170	1109	12,125	0,093	0,927
Diéthylbenzène	746	10	134	91	1,7E+6	23170	73	0,802	0,006	0,061
Menthatriène	775	10	134	91	6,1E+6	23170	263	2,878	0,022	0,220
Menthatriène	795	10	134	91	9,5E+6	23170	409	4,471	0,034	0,342
Menthatriène	805	10	134	91	14,2E+6	23170	612	6,695	0,051	0,512
Aromatique, Alcène (C10)	839	10	132	91	2,5E+6	23170	108	1,177	0,009	0,091
Aromatique (C11H16)	849	11	148	91	2,9E+6	28966	99	1,086	0,008	0,083
Aromatique (C11H16)	865	11	148	91	5,3E+6	28966	182	1,994	0,014	0,152
Aromatique (C11H16)	873	11	148	91	508,1E+3	28966	18	0,192	0,001	0,015
Aromatique (C11H16)	884	11	148	91	1,9E+6	28966	66	0,724	0,005	0,055
Aromatique (C11H16)	897	11	148	91	397,0E+3	28966	14	0,150	0,001	0,011
Aromatique (C11H16)	909	11	148	91	789,9E+3	28966	27	0,298	0,002	0,023
Naphtalène	927	10	128	128	39,1E+6	30000	1303	14,242	0,114	1,140
Total 2 =							109412	1196,368	11,770	88,889
Total 1 + 2 =							111815	1222	12	91

D'après ces résultats nous pouvons conclure que :

- l'acétone et le butanol sont les deux espèces majoritaires présentes aux ventilateurs d'enduction et de décoration.

- le toluène, l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène sont présents dans les rejets en pourcentages plus faibles que les solvants ci dessus. Ces derniers sont suivis par l'éthylbenzène et le m-xylène qui sont relativement abondants.

- les triméthylbenzènes (5,5%) et les méthylpropylbenzènes (12%) présentent en moyenne 17,5% des émissions de COV.

- la production est de 54493 boîtes / h pour le 26 avril et de 57436 boîtes / h pour le 28 avril et les concentrations respectives de COV sont 1219 et 983 g / h. Donc nous pouvons considérer en moyenne une réponse de l'ordre de 1101 g / h pour une production de 55964 boîtes / h.

Quant au ventilateur de vernissage, nous relevons 1226 ppmC en HCNM pour une production de 34738 boîtes / h, et 1072 ppmC au ventilateur de palettisation pour une production égale à 54493 boîtes / h. Il apparaît donc que les émissions en COV sont les plus importantes au ventilateur de vernissage qu'aux ventilateurs d'enduction et de décoration.

Conclusion

Aux ventilateurs de décoration et d'enduction nous avons identifié la présence des hydrocarbures déjà trouvés aux chaudières et aux fours de séchage, en plus du n-butanol et de l'acide acétique.

Quant aux ventilateurs de vernissage et de palettisation nous avons également identifié les mêmes composés qu'aux ventilateurs de décoration et d'enduction mais en plus d'autres composés existent comme le propanol, ceci est sans doute dû à l'étape de vernissage.

6.4.3.4. Refroidisseurs

Durant les opérations de décoration, d'enduction et de vernissage de boîtes métalliques, l'usine utilise l'air extérieur amené par ce qu'on appelle l'entrée du refroidisseur. Cet air sert à refroidir les boîtes après les diverses opérations et il est ensuite chassé vers l'extérieur par la sortie du refroidisseur. Nous avons effectué des prélèvements à différentes sorties de refroidisseurs qui sont également une source importante d'émission de solvants.

Pour présenter le détail de calcul de quantification nous exposons les deux cartouches de tenax décrites dans le tableau XXVIII.

N° de cartouche	Lieu de prélèvement	Date de prélèvement	Heure de prélèvement	[HCNM] ppmC	[HCNM] g/h
1	refroidisseur de décoration 1	26/04/1995	14h30	2,97	6,95
2	refroidisseur de vernissage 1-1	26/04/1995	17h40	138	1052

Tableau XXVIII : Récapitulatif des cartouches effectuées aux refroidisseurs.

La figure 16 représente le courant ionique total obtenu par GC/MS de cartouche 2, et le tableau XXIX l'identification et la quantification correspondantes. Les résultats de la cartouche 1 seront en annexe V.

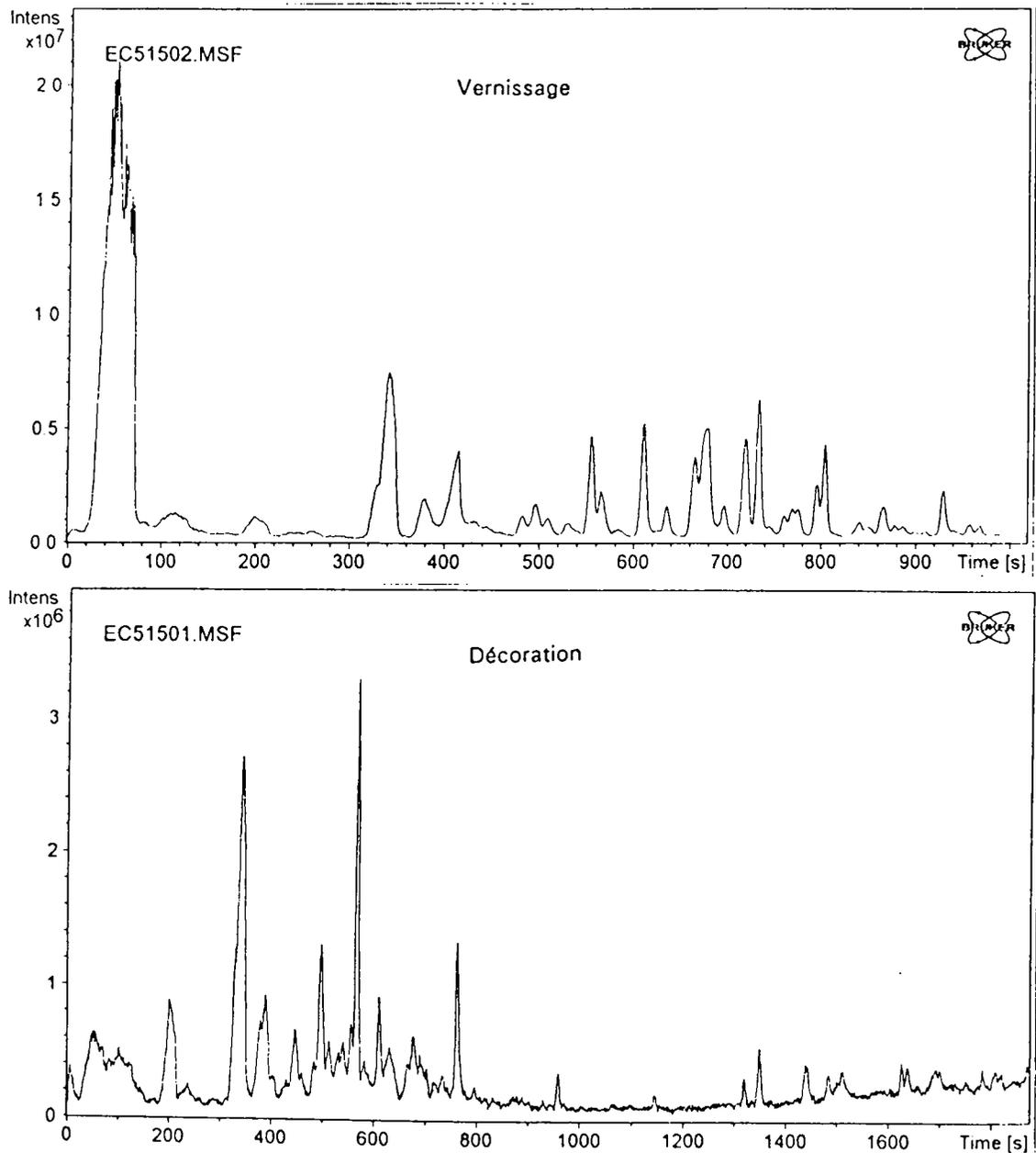


Figure 16 : Chromatogramme des cartouches effectuées aux refroidisseurs

Refroidissement vernissage 1-1 : Cartouche 2

CARTOUCHE n° 2 (COV Lourds)	
Date de prélèvement: 26/04/95	Date d'analyse: 28/04/95
Adsorbant: Tenax	
FICHER n°51502 (1ère désorption), n°52803 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litres) = 2,00
 Heure du prélèvement = 17h40
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 300

Débit normal = 16648 Nm3/heure

Le débit normal est celui donné par l'usine

QUANTIFICATION DES ALCANES

composés	t rétention(s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	390	9	128	57	1,4E+6	17877	79	0,657	0,007	0,062
Alcane en C10	497	10	142	57	140,0E+3	21943	6	0,053	0,001	0,005
Alcane en C10	511	10	142	57	280,0E+3	21943	13	0,106	0,001	0,010
Décane	565	10	142	57	4,5E+6	25515	175	1,458	0,014	0,138
Alcane en C11	690	11	156	57	340,0E+3	28000	12	0,101	0,001	0,010
Undécane	761	11	156	57	1,8E+6	32557	55	0,455	0,004	0,043
Alcane en C12	766	12	170	57	860,0E+3	33542	26	0,213	0,002	0,020
Dodécane	958	12	170	57	700,0E+3	39003	18	0,149	0,001	0,014

Total 1 =	384	3,193	0,030	0,303
-----------	-----	-------	-------	-------

Divers composés	t rétention (s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	50	3	58	58	500,0E+6	4271	117069	974,479	22,608	67,823
1-Butanol	109	4	74	56	1,4E+6	1922	723	6,020	0,109	0,438
Toluène	202	7	92	91	6,2E+6	11240	549	4,569	0,067	0,468
Ethylbenzène	329	8	106	91	8,1E+6	13980	579	4,823	0,061	0,490
M-xylène	340	8	106	91	38,1E+6	12760	2982	24,822	0,315	2,521
Styrène	371-380	8	104	104	930,0E+3	7194	129	1,076	0,014	0,111
O-xylène	380	8	106	91	6,8E+6	13760	496	4,129	0,052	0,419
Propylbenzène	482	9	120	91	2,7E+6	20880	127	1,056	0,012	0,107
1, 3, 5- triméthylbenzène	497	9	120	91	360,0E+3	1874	192	1,599	0,018	0,161
Triméthylbenzène	531	9	120	91	225,0E+3	1874	120	0,999	0,011	0,101
1, 2, 4- triméthylbenzène	555	9	120	91	1,6E+6	1874	864	7,196	0,081	0,726
2- Méthylpropylbenzène	583	10	134	91	542,0E+3	18096	30	0,249	0,003	0,025
Aromatique (C10H14)	610	10	134	91	2,1E+6	23170	89	0,744	0,007	0,075
propenylbenzène	635	10	118	91	400,0E+3	20880	19	0,159	0,002	0,018
Méthylpropylbenzène	664	10	134	91	1,8E+6	2585	685	5,700	0,057	0,572
1, 2- diéthylbenzène	675	10	134	91	8,1E+6	23170	351	2,924	0,029	0,294
Butylbenzène	696	10	134	91	450,0E+3	23170	19	0,162	0,002	0,016
Diéthylbenzène	720	10	134	91	3,7E+6	23170	160	1,333	0,013	0,134
Diéthylbenzène	734	10	134	91	4,1E+6	23170	176	1,462	0,015	0,147
Menthatriène	776	10	134	91	880,0E+3	23170	38	0,316	0,003	0,032
Menthatriène	795	10	134	91	1,4E+6	23170	59	0,489	0,005	0,049
Menthatriène	804	10	134	91	2,6E+6	23170	113	0,941	0,009	0,095
Aromatique (C11H16)	840-850	11	148	91	450,0E+3	28966	16	0,129	0,001	0,013
Aromatique (C11H16)	867	11	148	91	790,0E+3	28966	27	0,227	0,002	0,023
Naphtalène	929	10	128	128	10,4E+6	30000	345	2,875	0,030	0,302

Total 2 =	125959	1048,479	23,527	75,159
-----------	--------	----------	--------	--------

Total 1+2 =	233874	1052	44	138
-------------	--------	------	----	-----

Tableau XXIX : Identification et quantification de la cartouche 2 effectuée au refroidisseur de vernissage.

Aux refroidisseurs de décoration et de vernissage nous avons identifié la présence des hydrocarbures déjà trouvés aux ventilateurs correspondants. Les émissions en COV sont égales à 7 g / h au refroidisseur de décoration de la ligne 1 et correspondent à une production de 54493 boîtes / h. Pour la même production, les HC ont une valeur égale à 1052 ppmC au refroidisseur de vernissage.

D'après ces résultats nous pouvons déduire que les rejets qualitatifs de COV sont identiques peu importe l'endroit et le moment de prélèvement et ils sont comparables aux rejets de ventilateurs d'extraction. En revanche les quantités rejetées sont différentes selon les refroidisseurs et les débits des effluents gazeux.

6.4.3.5. Incinérateur

Les prélèvements de COV ont eu lieu après l'incinérateur et avant le ventilateur. Une forte dépression à l'intérieur du conduit des effluents gazeux est à l'origine d'abandon de la quantification de plusieurs cartouches pour lesquelles le réglage de débit de prélèvement n'était pas évident. Le débit des effluents gazeux égal à 129410 Nm³/h donné par l'usine, a été donc utilisé pour calculer les émissions. Nous avons sélectionné deux cartouches de tenax décrites dans le tableau XXX.

N° de cartouche	Date de prélèvement	Heure de prélèvement	Volume de prélèvement	[HCNM] ppmC	[HCNM] g/h
1	28/04/1995	16h35	1,2 litres	9,37	943
2	28/04/1995	17h20	2 litres	16,6	1746

Tableau XXX : Récapitulatif des cartouches effectuées à l'incinérateur.

La figure 17 représente le courant ionique total obtenu par GC/MS de la cartouche 2 et le tableaux XXXI l'identification et la quantification correspondantes. Les résultats de la cartouche 1 sont en annexe V.

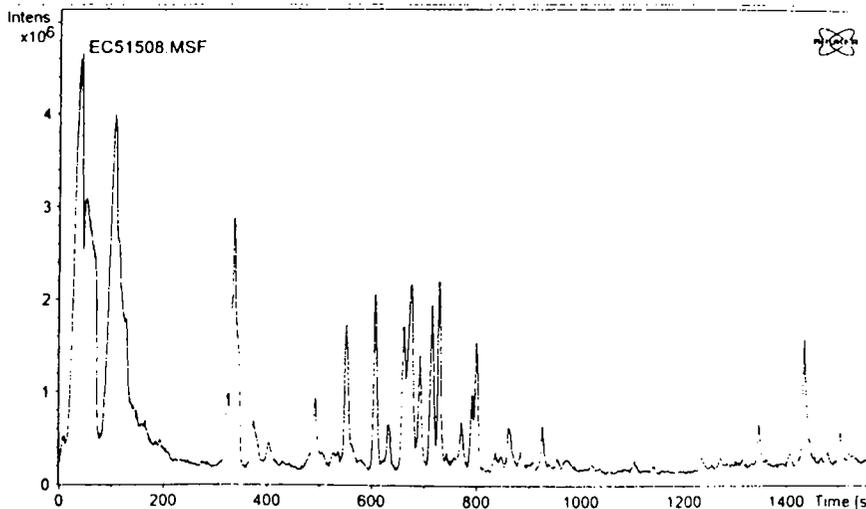


Figure 17 : Chromatogramme de la cartouche 2 effectuée à l'incinérateur.

D'après les résultats de deux cartouches effectuées à l'incinérateur le 28 avril 1995, nous pouvons conclure que :

- la destruction du benzène est assurée par le procédé d'incinération puisque nous ne détectons plus de trace.

- l'acétone et le butanol ne sont pas en revanche complètement détruits puisque nous trouvons respectivement 56% et 27% en moyenne des émissions horaires.

- le toluène, l'éthylbenzène et l'o-xylène ne sont pas complètement détruits mais réduits et représentent 1% des émissions horaires émises par l'incinérateur. Quant au m-xylène, il en représente encore 8%.

- les autres composés comme les alcanes, les triméthylbenzènes, les méthylpropylbenzènes, le naphthalène et les menthatriènes ne sont pas définitivement détruits mais sont en quantité très négligeable.

En conclusion nous savons que la production était de 105489 boîtes/h et que les émissions de COV sont en moyenne égales à 32,3Kg/j. Nous avons identifié des composés déjà trouvés aux divers points de prélèvements et nous pouvons déduire que la destruction des hydrocarbures n'est pas complète. Ces valeurs sont inférieures à celles signalées lors des contrôles effectués à l'incinérateur.

Alcanes	t rétention(s)	nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	404	9	128	57	1048390	17877	59	3,7946	0,0051	0,046
Décane	562	10	142	57	396870	25515	16	1,0064	0,0012	0,012
						Total 1 =	74	4,8010	0,0064	0,0585
Divers composés	t rétention(s)	nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	41	3	58	58	56995500	4271	13345	863,473	2,577	7,731
1-Butanol	102	4	74	56	21260000	1922	11061	715,728	1,674	6,697
Toluène	191	7	92	91	158508	11240	14	0,912	0,002	0,012
Ethylbenzène	323	8	106	91	2262480	13980	162	10,472	0,017	0,137
M-xylène	335	8	106	91	14292000	12760	1120	72,474	0,118	0,947
Styrène	368	8	104	104	121579	7194	17	1,094	0,002	0,015
O-xylène	381	8	106	91	1572864	13760	114	7,396	0,012	0,097
Propylbenzène	476	9	120	91	60076	20880	3	0,186	0,000	0,002
1, 2, 4- triméthylbenzène	551	9	120	91	537840	1874	287	18,570	0,027	0,241
Aromatique (C10H14)	606	10	134	91	799860	23170	35	2,234	0,003	0,029
Propenylbenzène	631	10	118	91	142700	23170	6	0,399	0,001	0,006
Méthylpropylbenzène	660	10	134	91	736930	2585	285	18,446	0,024	0,238
1, 2-Diéthylbenzène	673	10	134	91	3212700	23170	139	8,972	0,012	0,116
Méthylpropylbenzène	692	10	134	91	140250	2585	54	3,511	0,005	0,045
Diéthylbenzène	715	10	134	91	1492000	23170	64	4,167	0,005	0,054
Diéthylbenzène	728	10	134	91	1547900	23170	67	4,323	0,006	0,056
Menthatriène	770	10	134	91	240780	23170	10	0,672	0,001	0,009
Menthatriène	789	10	134	91	429030	23170	19	1,198	0,002	0,015
Menthatriène	798	10	134	91	964512	23170	42	2,694	0,003	0,035
Aromatique (C11H16)	845	11	148	91	132670	28966	5	0,296	0,000	0,004
Aromatique (C11H16)	861	11	148	91	188460	28966	7	0,421	0,000	0,005
Naphtalène	925	10	128	128	1796900	30000	60	3,876	0,005	0,052
						Total 2 =	26915	1741,512	4,496	16,543
						Total 1 + 2 =	26989	1746,300	14,503	16,601

Tableau XXXI : Identification et quantification de la cartouche 2 effectuée à l'incinérateur

6.5. Conclusion

Nous allons établir un bilan reliant la production et les émissions aux divers endroits de l'usine. Pour cela nous ramènerons les émissions horaires de COV analysées à diverses dates, à la production du 28 avril. Ce jour est le seul où nous avons effectué des prélèvements à l'incinérateur qui représente la source la plus importante d'émissions, les solvants diffusés par les différentes unités de l'usine sont canalisés vers cette source, sauf pour les refroidisseurs où ils sont balayés par l'air extérieur et chassés par les sorties.

Nous considérons qu'une proportionnalité existe entre les émissions et la production. Par exemple au ventilateur de palettisation le 26 avril, les concentrations mesurées en HC sont égales à 1072 g / h pour une production de 54493 boîtes / h. Or la production pour le 28 avril est égale à 57436 boîtes / h, ce qui impliquerait 1130 g / h pour les concentrations en HC. Nous considérons aussi que les émissions sont égales aux mêmes endroits. Par exemple les fours sécheurs de la ligne 1 auront tous les mêmes quantités rejetées que le sécheur 5 analysé le 24 avril.

Le tableau XXXII représente les divers endroits de prélèvements, les débits des effluents gazeux, la production et la concentration en HC.

Lieux de prélèvement	Date	Ligne	Débit Nm ³ /h	Production boîtes / h	[HCNM] g / h
chaudière1	25.04	1	434	46523	16,8
chaudière 2	27.04	2	664	50272	7
sécheur 5	24.04	1	6011	53112	61
sécheur 8	25.04	2	2189	46523	38
ventilateur enduction-décoration	26.04	1	21869	55964	1101
ventilateur vernissage 2-2	26.04	2	21869	34738	1226
ventilateur palettisation	26.04	1	21869	54493	1072
refroidisseur décoration 1	26.04	1	3674	54493	7
refroidisseur vernissage 1-1	26.04	1	16648	54493	1052
incinérateur	28.04	1 + 2	129410	105489	32300

Tableau XXXII : Récapitulatif des émissions mesurées de COV aux divers endroits de l'usine

Les émissions horaires ramenées au 28 avril pour toutes les unités de l'usine sont présentées par le tableau XXXIII.

Lieux de prélèvement	[HCNM].g / h
chaudière L1	20,75
chaudière L2	6,7
sécheurs L1	132
sécheurS L2	78
ventilateur induction-décoration L1	1130
ventilateur induction-décoration L2	945
ventilateur vernissage L1	2027
ventilateurs vernissage x3 L2	5088
ventilateur palettisation L1	1130
ventilateur palettisation L2	945
refroidisseur décoration L1	7,4
refroidisseur induction L1	7,4
refroidisseur décoration L2	6
refroidisseur induction L2	6
refroidisseur vernissage 1-1 L1	1109
refroidisseur vernissage 1-2 L1	1109
refroidisseur vernissage 2-1 L2	928
refroidisseur vernissage 2-2 L2	928
incinérateur	32300
Total	47903

Tableau XXXIII : Emissions totales de l'usine en COV pour le 28 avril 1995

En conclusion de ces résultats nous relevons un chiffre très important d'émissions de COV dû à l'incinérateur (tableau XXXIV) et qui est égal à 67,428 % des émissions horaires totales. Ensuite viennent les émissions dues aux ventilateurs et aux refroidisseurs.

Enfin pour cette usine les émissions horaires de composés organiques volatils sont estimées à 47,903 Kg / h pour une production horaire égale à 105489 boîtes / h. Ces valeurs de COV spécifiques pourraient être injectées dans des modèles mathématiques permettant de prévoir les émissions d'une usine type, connaissant la production en boîtes par heure, la nature des vernis et encres, etc.

Lieux de prélèvements	Pourcentage
Chaudières	0,057
Sécheurs	0,438
Ventilateurs	23,516
Refroisisseurs	8,561
Incinérateur	67,428
Total	100

Tableau XXXIV : pourcentage des émissions de COV pour chaque unité de l'usine pour le 28 avril 1995.

7. Campagne de mesures effectuée dans une usine sidérurgique

7.1. Procédés industriels

7.1.1. Cokerie

Le coke joue un rôle fondamental dans le fonctionnement d'un haut fourneau. Il permet l'irrigation de la charge par les gaz, fournit les calories nécessaires à la fusion et produit l'oxyde de carbone essentiel à la réduction des minerais. La cokerie est l'unité qui permet l'obtention de la matière première des hauts fourneaux, c'est-à-dire le coke. Triés, concassés, broyés, les différents charbons sont mélangés pour former la "pâte à coke". Celle-ci est enfournée dans les fours de la Cokerie et distillée à 1000°C, à l'abri de l'air, pendant 16 à 18 heures. Le résidu solide, le coke, est extrait mécaniquement et éteint à l'eau dans les tours d'extinction.

Des installations assez complexes (condenseurs, laveurs, décanteurs...) permettent de récupérer les sous-produits de la distillation (gaz, goudrons ...) qui seront utilisés comme combustibles ou vendus. Une partie des gaz de distillation est traitée dans des installations d'épuration pour la fabrication du goudron, du benzol, etc. Une autre est utilisée, en raison de son haut pouvoir calorifique, pour chauffer les fours eux-mêmes.

7.1.2. Homogénéisation - agglomération

La charge d'un haut fourneau, outre le coke, est constituée de minerais et d'agglomérés. Le minerai, rendu homogène, est alors aggloméré par frittage. Ce procédé consiste à porter les matières à l'état pâteux par échauffement et former ainsi un mâchefer solide. Pour effectuer cette combustion partielle, un combustible (des fines de coke) est introduit dans la charge. L'aggloméré est ensuite criblé et envoyé aux hauts fourneaux. L'agglomération, en donnant au minerai de fer un état qui facilite sa réduction ultérieure, permet d'améliorer la qualité de la fonte et la productivité des hauts fourneaux en diminuant sensiblement la consommation du coke nécessaire à l'élaboration du métal.

7.1.3. Hauts fourneaux

Le haut fourneau est l'appareil métallurgique le plus important de l'industrie du fer. Alimenté en minerai de fer, en agglomérés, en coke et en additions diverses, il fournit la fonte, le gaz et le laitier. La fonte est la matière première de l'aciérie, le gaz est une source d'énergie car il est récupéré et utilisé comme combustible. Quant au laitier, il est traité et vendu pour servir à la fabrication de ciments, à la constitution de remblais pour les travaux publics et au soubassement des routes.

C'est un grand four vertical garni de produits réfractaires. Il est soufflé à sa partie inférieure par du vent chaud et éventuellement par un combustible (gaz naturel, fuel, charbon, goudron ...), afin de transformer en fonte, laitier et gaz, les matières ferreuses et le coke chargés en sa partie supérieure. Le coke et le minerai sont chargés en couches alternées dans le haut fourneau où règne une température qui peut atteindre 2000°. Le coke, en brûlant sous l'effet de l'air chauffé introduit par les tuyères, entraîne la fusion et la réduction du minerai. Les gaz de combustion, récupérés au gueulard, sont dépoussiérés avant d'être utilisés :

- d'une part, dans le service des hauts fourneaux même, pour le préchauffage de l'air dans les cowpers ;

- d'autre part, dans d'autres services de l'usine, pour le chauffage des fours ou pour la production d'énergie électrique par l'intermédiaire d'une centrale thermique qui récupère les excédents de gaz des hauts fourneaux.

7.1.4. Aciéries

La fonte issue des hauts fourneaux est un métal fortement carburé (4,6%), ni malléable, ni forgeable. Il est nécessaire d'éliminer, par oxydation, le carbone et un certain nombre d'autres éléments (soufre, silicium, phosphore ...) pour obtenir l'acier. L'élimination du soufre, appelée désulfuration, est effectuée en grande partie sur la fonte, avant l'opération de conversion. Elle se fait au carbure de calcium et au magnésium qui forment un sulfure très stable.

La conversion de la fonte en acier se fait après introduction des additions métalliques permettant d'obtenir la nuance d'acier désirée. A l'usine, c'est un procédé à oxygène pur qui est mis en oeuvre : on insuffle dans le convertisseur, par l'intermédiaire d'une lance verticale refroidie par circulation d'eau, de l'oxygène à grand débit et forte pression. L'oxygène peut ainsi pénétrer dans le bain et se combiner avec les éléments carbone, silicium, phosphore ... opération facilitée par le brassage. La coulée de l'acier liquide ainsi obtenu s'effectue de façon continue pour obtenir directement des brames (grandes dalles rectangulaires d'acier) ; c'est ce qu'on appelle la coulée continue.

Les oxydes ainsi formés se retrouvant soit dans les gaz, soit dans la scorie. Les gaz captés sur le convertisseur avant combustion (défaut d'air) sont dépoussiérés, récupérés et utilisés comme combustible. La scorie d'aciérie, riche en fer, est triée et recyclée en partie aux agglomérations.

7.1.5. Laminaires

Les brames obtenues par coulée continue sont, après décrochage éventuel (enlèvement des défauts de surface au chalumeau) et réchauffage, laminées :

- au train continu à chaud qui permet d'obtenir des tôles minces (de 1,5 à 13 mm) bobinées
- au quarto pour donner des plaques et tôles de 5 à 20 mm d'épaisseur.

Les tôles pour tubes sont transformées en tubes à la tuberie.

7.2. Description de différentes installations

7.2.1. Cokerie

Les installations principales sont la manutention du charbon et du coke, les tours à charbon et l'enfourneuse, ensuite viennent les fours qui servent à la carbonisation du charbon (1000°C) à l'abri de l'air. Cette température est obtenue par combustion de gaz de four à coke pour les unités dont la description est donnée dans le tableau XXXV.

	UNITE 1	UNITE 2	UNITE 3
Batteries	1-2 et 3	4 et 5	6
Nombre de fours	3 x 38	2 x 50	55
Charbon enfourné humide	24 t/four	36 t/four	36 t/four
Cuisson	18-22 h	16-24 h	18-20 h
Nombre d'enfournement			
Défournement/Jour	150	150	74
Température des fumées captées			600 °C

Tableau XXXV : Description des unités.

Les batteries 1-5 fonctionnent essentiellement avec le gaz de cokerie, tandis que la batterie 6 fonctionne au gaz de haut fourneau avec le soutien du gaz de l'aciérie. Les fumées sont collectées et évacuées par cinq cheminées, dont les hauteurs varient entre 67 m et 130 m. La batterie 6 est la seule munie d'un système de captation de fumées.

Parmi les installations de la cokerie figurent trois incinérateurs au fuel pour brûler les vapeurs ammoniacales, des torchères, une chaudière

alimentée en gaz de haut fourneau avec le soutien du gaz de cokerie, des tours d'extinction du coke et un quai à coke.

7.2.2. Homogénéisation - agglomération

L'agglomération consiste à porter les matières dures à l'état pâteux par échauffement (1200 °C) et former ainsi un aggloméré. Les installations de matières agglomérées sont : les hottes d'allumage et les chaînes d'agglomération de minerais de fer.

7.2.3. Aciérie

Nous avons déjà vu qu'à l'aciérie, la fonte doit être débarrassée du carbone et d'un certain nombre d'autres éléments (S, Si,...). Une série d'opérations détaillées dans la figure 17 bis permettent d'obtenir l'acier. Les installations de combustion sont les suivantes :

- 3 convertisseurs
- 4 coulées continues (transformation d'acier liquide en acier solide)
- 1 zone d'oxycoupage (Bramés)
- 1 station de traitement en poche ou purification de l'acier comprenant une installation de désulfuration de l'acier en liquide, une installation de dégazage sous vide et une chaudière pour la production de vapeur.

Le brassage métal/laitier est assuré à l'aide des composants du calcium sous forme pulvérulente. La captation des fumées se fait grâce à une hotte raccordée à une gaine d'aspiration comprenant un ventilateur et une cheminée de 20 m.

Le dégazage sous vide est assuré par une série d'opérations telles que l'addition d'éléments métalliques, le brassage, le dégazage et l'injection d'oxygène. Deux postes de préchauffage des enceintes constitués de brûleurs air-gaz existent. L'évacuation des gaz se fait par une cheminée de 59 m.

La production de vapeur est assurée par des chaudières à brûleur mixte à gaz pauvres (gaz hauts fourneaux et gaz cokerie). La hauteur de la cheminée est de 25 m.

Les brames peuvent être envoyées au train continu à chaud (T.C.C.) pour être transformées en bobines ou à la tôlerie forte pour être transformées en plaques ou en tôles pour tubes.

L'ensemble est potentiellement polluant pour l'air par les rejets des installations de combustion telles que les chaudières et postes de préchauffage des enceintes.

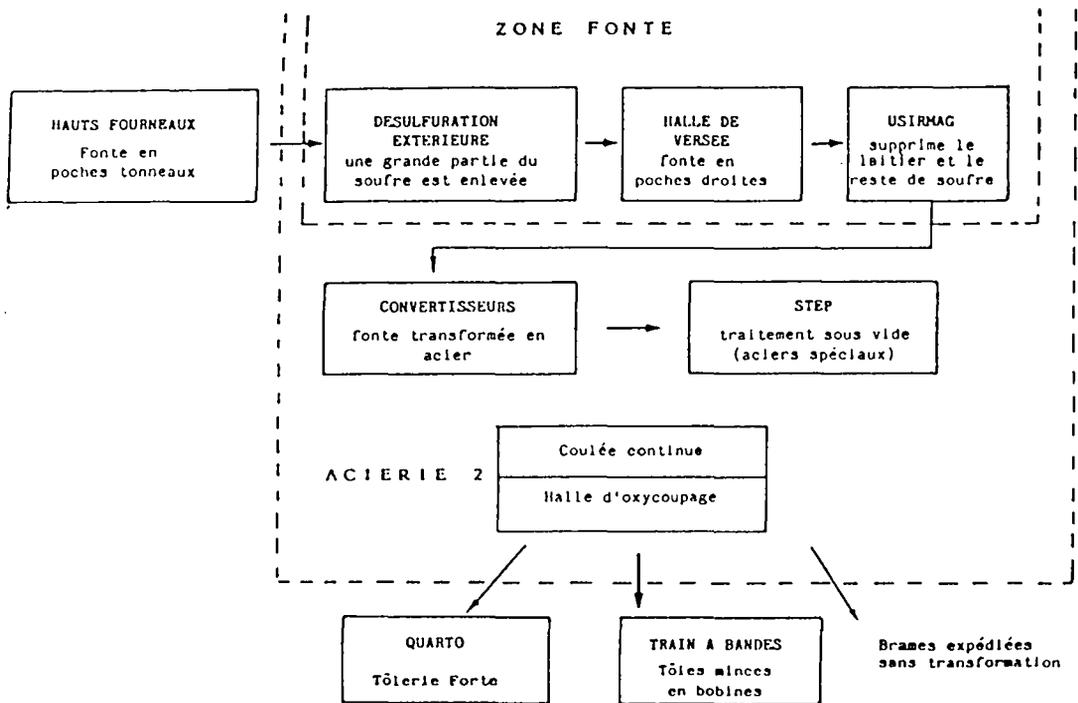


Figure 17 bis : différentes opérations de la fabrication de l'acier

7.3. Emissions de différentes installations

7.3.1. Cokerie

7.3.1.1. Chargement des fours

L'enfournement du charbon dans les fours est une source d'émission importante de fumées et poussières. Deux dispositifs sont utilisés pour réduire sensiblement ces émissions :

1 - captation des fumées émises aux ouvertures des fours. Un manche télescopique assure l'étanchéité aux points de transfert depuis l'enfournement. Celle-ci comprend en outre un dispositif embarqué d'aspiration des fumées qui entre en service automatiquement lors de l'enfournement. Les fumées passent dans un laveur humide avant rejet à l'atmosphère.

2 - mise en dépression du four en cours de chargement. Cette captation sur les enfourneuses est complétée par une aspiration dans les colonnes montantes : une injection de vapeur produit un entraînement par effet de trompe et envoie au barillet les fumées et poussières qui se dégagent du four pendant l'enfournement.

7.3.1.2. Fuites aux portes

Les fuites de gaz et de fumées par les portes de fours à coke dont l'étanchéité est mauvaise constituent une autre source de pollution dont la quantification est difficile à faire.

7.3.1.3. Fumées de combustion des chambres de chauffe

Les fours des batteries 1 à 5 sont chauffés par la combustion de gaz de cokerie, épuré, dans des chambres de chauffe. Le gaz de cokerie contient 2,25 g de soufre par Nm³. Lors de la combustion, le soufre est transformé en SO₂ rejeté à l'atmosphère avec les fumées de combustion, par des cheminées de grande hauteur.

Il se forme également, comme dans toute combustion, par combinaison d'une infime partie de l'azote et de l'oxygène de l'air de combustion, des oxydes d'azote (NO_x) et des hydrocarbures rejetés également à l'atmosphère avec les fumées de combustion.

7.3.1.4. Défournement

Après cuisson le coke est poussé hors du four par la défourneuse dans le wagon à coke. La mise en contact brutale du coke avec l'air et la chute dans le wagon provoque une émission de poussières. Si celle-ci est négligeable lors du défournement d'un coke "bien cuit" ; elle peut être importante si le coke contient encore, dû à une mauvaise cuisson, du charbon non cokéfié qui brûle alors à l'atmosphère en provoquant un dégagement de fumées noires.

Une hotte solidaire du guide-coke recouvre le wagon à coke et permet l'aspiration des fumées émises par la chute du coke dans le wagon. Une seconde hotte implantée au-dessus des portes collecte les fumées émises durant les opérations sur ce four. Un collecteur implanté sur toute la longueur de la batterie permet de véhiculer les fumées captées vers l'installation de dépoussiérage.

Après passage dans un préséparateur destiné à "piéger" les plus grosses particules et à protéger le système de filtration des particules incandescentes, les fumées sont épurées à sec sur média filtrant et sont rejetées à l'atmosphère par une cheminée de 36 m. La cheminée est par ailleurs dimensionnée et équipée pour permettre d'effectuer des contrôles pondéraux des rejets selon la norme NF-X 44052.

7.3.1.5. Tour d'extinction

L'extinction du coke de son wagon, s'effectue par aspersion d'eau sous l'une des deux tours d'extinction. Au contact du coke incandescent, l'eau se vaporise produisant, à chaque extinction donc après chaque défournement, d'importants panaches blancs visibles au sommet des tours entraînant peut être des polluants. Comme on peut le constater à la cokerie, de nombreuses pollutions sont de type diffus et donc non quantifiables.

7.4. Campagne de mesures de COV

7.4.1. Cokerie

La campagne a eu lieu du 26 février au 1er mars 1996. Les mesures de COV ont été effectuées aux cheminées de la batterie 1 et 6 ainsi qu'à la cheminée du système antipollution de la batterie 6. Les batteries 2 à 5 seront arrêtées à la fin de l'année 1997. Il restera les batteries 1 et 6 auxquelles viendra s'ajouter la batterie 7 au courant de l'année 1997. La cheminée commune aux batteries 2 et 3 n'est pas équipée de brides normalisées ce qui a empêché la faisabilité des prélèvements à cet endroit.

Quant aux rejets de la cheminée commune des batteries 4 et 5 nous n'avons pas pu les effectuer par manque de temps. Toutefois nous pouvons remédier à cela par extrapolation des résultats obtenus à la cheminée de la batterie 1 étant donné que le procédé de fabrication de coke est commun aux batteries 2, 3, 4 et 5 et que le gaz de combustion utilisé est le gaz de cokerie.

7.4.1.1. Batterie 6 : 27 février 1996

Habituellement les fours de la batterie 6 sont alimentés par un mélange de gaz de l'aciérie et des hauts fourneaux dont la composition est la suivante : CO₂ 19,1%, CO 36,65%, H₂ 1,45% et N₂ 42,8%. Or ce jour-là nous nous sommes trouvés dans un cas de fonctionnement non standard et qui représente 5% du fonctionnement de l'année sur cette unité. Un manque de production en gaz de l'aciérie est survenu et il a été remplacé par le gaz de la cokerie pour permettre le bon déroulement du process. La composition du gaz de la cokerie varie très peu et pour ce jour elle est présentée dans le tableau XXXVI.

composition	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₆	O ₂	N ₂
pourcentage	59,9	5,07	1,44	25,29	0,05	0,09	0,94	0,17	0,05	0,01	0,01	0,5	0,29	4,21

Tableau XXXVI : Composition du gaz de la cokerie

Les fumées de combustion des gaz d'alimentation de fours de la batterie 6 sont canalisées par la cheminée 6 et c'est à cet endroit que les prélèvements sont effectués.

Etant donné que le fonctionnement de ce jour n'était pas standard, nous avons réalisé les mesures de COV seulement en continu. Les résultats des hydrocarbures non méthaniques mesurés par FID sont présentés par le graphe de la figure 18.

Le gaz de hauts fourneaux a été utilisé pendant toute la durée de l'analyse, avec l'intervention du gaz de la cokerie en cas de besoin. Nous avons remarqué une corrélation des émissions mesurées selon le gaz de combustion, celles-ci augmentent en présence du gaz de la cokerie et diminuent en présence du gaz des hauts fourneaux.

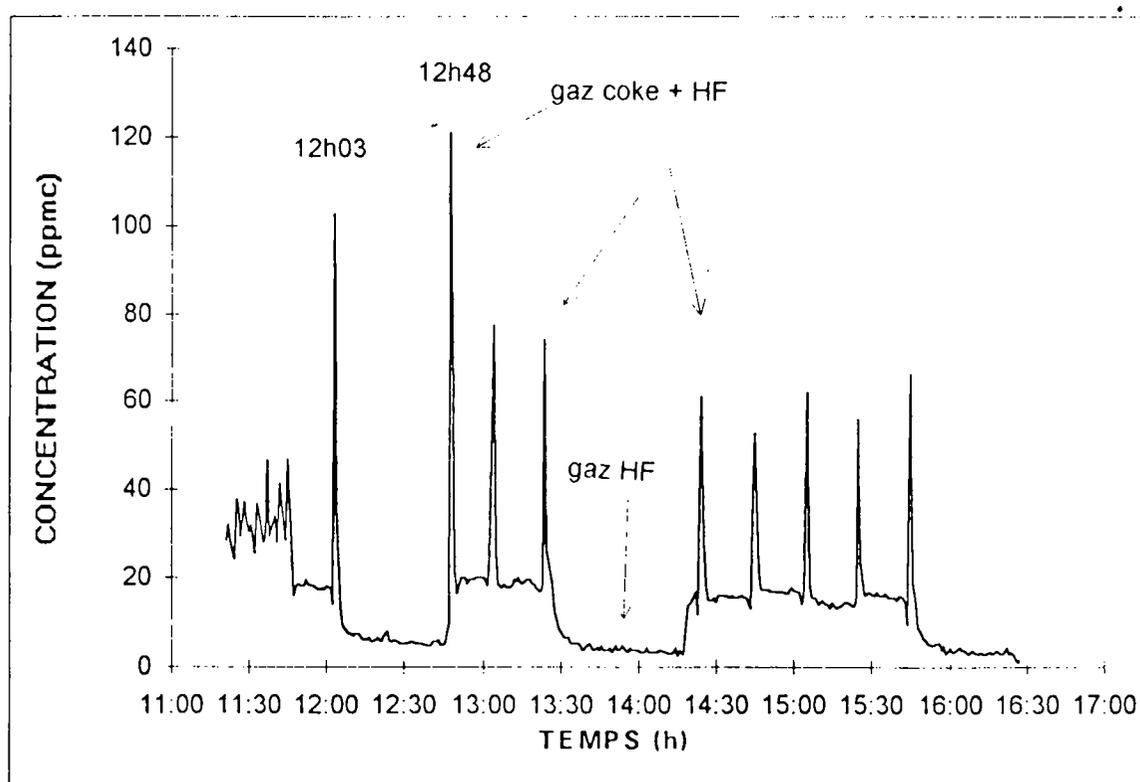


Figure 18 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques par FID à la cheminée de la batterie 6.

La différence des émissions mesurées est due à la composition des gaz de combustion. Par exemple l'utilisation du gaz de hauts fourneaux tout seul entraîne des rejets négligeables en hydrocarbures non méthaniques, ces valeurs sont observées entre 12h03 et 12h48 ; entre 13h24 et 14h24 et après 15h45 et sont de l'ordre de 5 ppmC. L'utilisation des deux gaz ensemble entraînent des rejets plus importants en hydrocarbures non méthaniques, ceci est dû à la composition du gaz de la cokerie qui contient des hydrocarbures et dont la combustion incomplète conduit à la formation d'autres hydrocarbures. Nous avons noté des concentrations de l'ordre de 18 ppmC.

Enfin nous constatons la présence de cycles de 20 minutes qui sont liés aux périodes d'enfournements et de défournements. Les pointes remarquables des COV correspondent aux défournements du coke.

7.4.1.2. Système antipollution de la batterie 6 : 28 février 1996

Comme nous l'avons déjà vu la batterie 6 est munie d'un système d'antipollution qui permet de récupérer les fumées émises durant les différentes opérations et de les véhiculer vers l'installation de dépoussiérage. Les mesures des hydrocarbures ont été effectuées seulement en continu par FID et nous avons remarqué des valeurs de l'ordre de 10 ppmC en hydrocarbures non méthaniques (figure 19).

En conclusion la batterie 6 ne donne pas lieu à des rejets importants en COV étant donné la composition du gaz de combustion et l'efficacité du système antipollution.

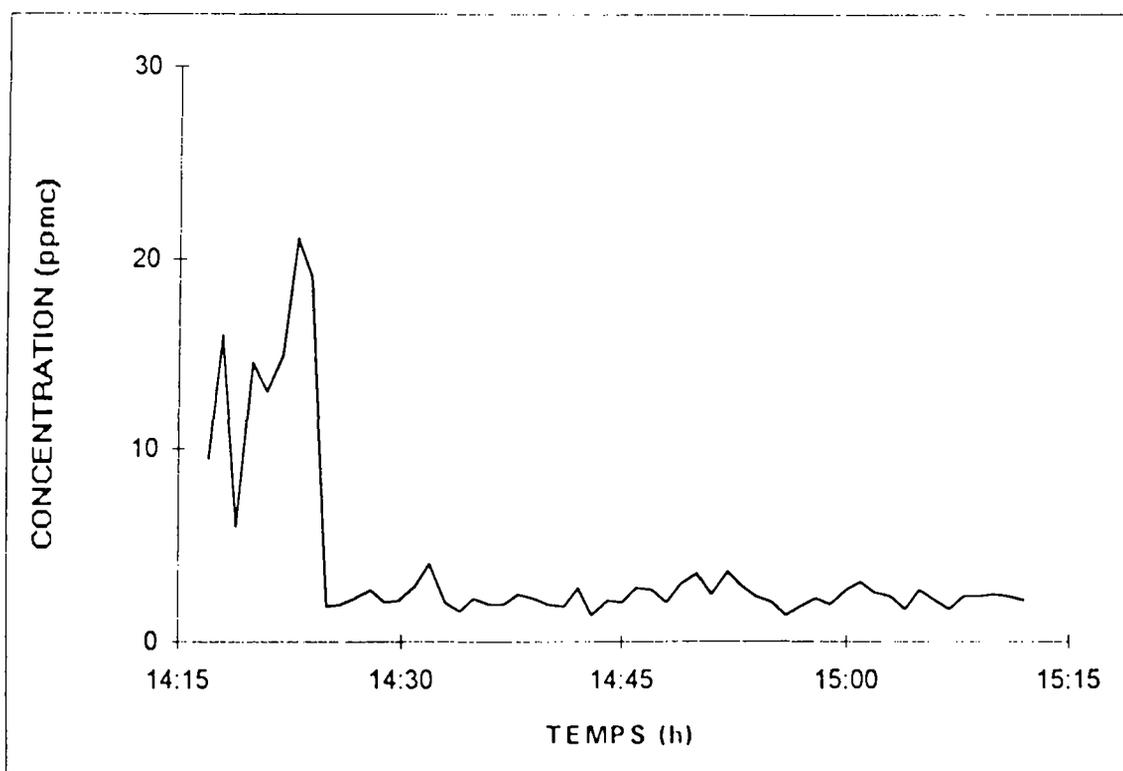


Figure 19 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques par FID au système antipollution de la batterie 6.

7.4.1.3. Batterie 1 : 1er mars 96

Les mesures des COV ont été réalisées parallèlement en continu et sur cartouches d'adsorbants.

a) Mesures globales

Les mesures en continu sont représentées par la figure 20. Des cycles de 20 minutes sont observés et corrélés aux moments d'enfournements et de défournements du coke qui ont lieu toutes les 20 minutes.

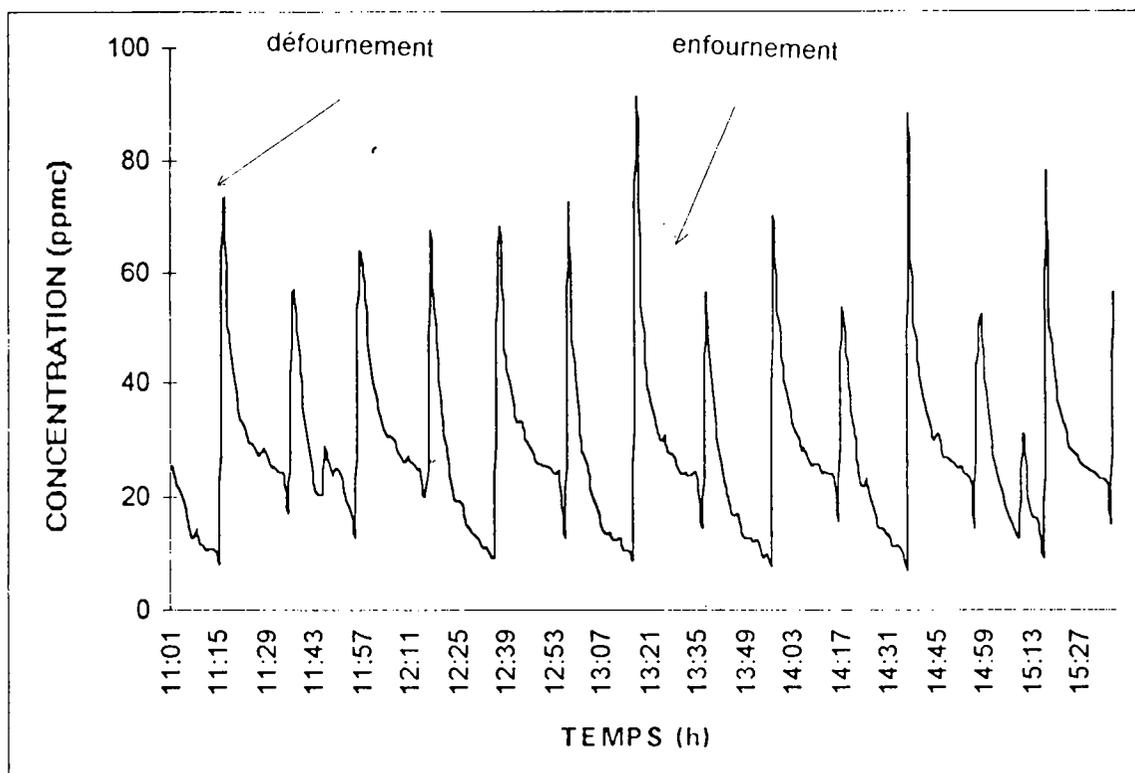


Figure 20 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques par FID à la batterie 1.

b) Mesures spécifiques

Les mesures des COV sur cartouches d'adsorbants sont résumées dans le tableau XXXVII. Pour comparer les résultats des hydrocarbures nous avons moyenné les valeurs obtenues par mesures en continu sur la durée des prélèvements sur cartouches.

N° de cartouche	Types d'adsorbants	Heure de prélèvement	[HCNM].ppmC (cartouches)	[HCNM].ppmC (FID)
1	Carbotrap B - C	10h58-11h08	15,412	18,88
2	Carbotrap B - C	12h57-13h07	23,42	31,33
3	Carbotrap B - C	13h38-13h48	25,663	23,54
4	Tenax	14h36-14h44	41,775	41

Tableau XXXVII : Récapitulatif des cartouches des hydrocarbures lourds effectuées à la batterie 1 le 1er mars 1996.

Les conditions d'analyses chromatographiques sont celles du protocole de l'annexe III. Nous avons commencé l'échantillonnage de COV en mettant en série deux cartouches. L'analyse de la cartouche de garde ne montrait la présence d'aucun composé. Une seconde désorption de la cartouche de prélèvement met en évidence la présence d'un pourcentage de composés qui ne s'est pas désorbé dès la première fois et nous avons tenu compte de la surface obtenue lors de la seconde désorption dans la surface finale des composés analysés.

La cartouche 1 a été effectuée entre 10h58 et 11h08. L'identification par spectrométrie de masse met en évidence la présence des composés aromatiques et des alcanes linéaires. La prédominance du benzène (92%) est sans doute due en premier lieu à la composition du gaz de combustion (gaz de cokerie) qui lui-même en contient. Le phénomène de dégradation thermique conduit à la formation des composés aromatiques. De même les alcanes linéaires existent mais avec un pourcentage beaucoup plus faible (0,01%). Les alcènes ne sont pas présents dans les effluents gazeux mais en revanche le dioxyde de soufre est présent et nous l'avons identifié par GC/MS. Le SO₂ n'est pas comptabilisé dans la quantification sur cartouches car il ne répond pas en FID.

Les hydrocarbures légers ont été échantillonnés mais un problème technique est survenu (problème d'étalon interne du spectromètre) et a empêché la faisabilité des analyses à temps.

L'analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse des autres cartouches nous confirme la présence des composés des deux familles déjà identifiées. La figure 21 présente le courant ionique total de l'une des cartouches prélevées à la batterie 1. Les tableaux XXXVIII et XXXIX sont respectivement ceux correspondants à l'identification et à la quantification des cartouches 2 et 1, 3, 4.

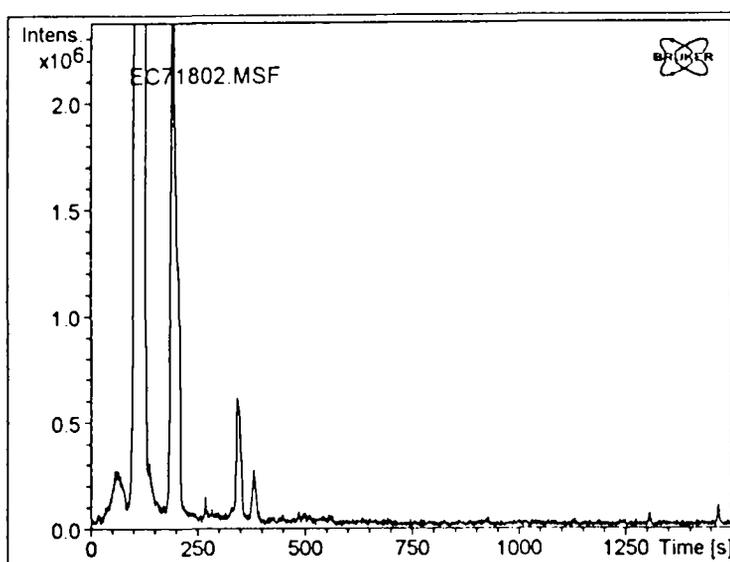


Figure 21 : Chromatogramme de la cartouche 2 effectuée à la batterie 1.
d'un échantillon de la batterie 1

CARTOUCHE n° 2 (COV Lourds)

Date de prélèvement : 01/03/96 Date d'analyse : 05/03/96

Adsorbants : Carbotrap B (200mg) et C (100mg)

Fichier n° 71802 (1ère désorption)

Volume de prélèvement = 2,00 (litres)

Heure du prélèvement = 12h57 - 13h07

Débit de prélèvement = 200 (ml/min)

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) = 101325 T (°C) = 275

% Humidité = 4,00

Débit normal = 5500 Nm3/heure

composés	Tr (s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g / heure]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
								gaz humides	gaz secs		
hexane	75-88	6	86	57	327000	42600	8	0,021	0,022	0,001	0,006
Benzène	110-154	6	78	78	1,63E+08	6578	24731	68,010	70,844	3,551	21,308
Toluène	205	7	92	91	20586000	9670	2129	5,854	6,098	0,259	1,814
Ethylbenzène	328	8	106	91	51000	12010	4	0,012	0,012	0,000	0,004
M-xylène	342	8	106	91	2450000	10580	232	0,637	0,663	0,024	0,196
Styrène	378	8	104	104	280000	6169	45	0,125	0,130	0,005	0,039
O-xylène	383	8	106	91	448000	11550	39	0,107	0,111	0,004	0,033
Propylbenzène	484	9	120	91	46000	18220	3	0,007	0,007	0,000	0,002
Triméthylbenzène	495-501	9	120	91	35000	1450	24	0,066	0,069	0,002	0,020
Nonane	391	9	128	57	40000	15375	2,6	0,007	0,007	0,000	0,002
Décane	563	10	142	57	20000	21946	0,9	0,003	0,003	0,000	0,001
Undécane	756	11	156	57	20000	27946	0,7	0,002	0,002	0,000	0,001
Dodécane	949	12	170	57	15000	33555	0,4	0,001	0,001	0,000	0,000
Tétradécane	1305	14	198	57	30000	43109	0,7	0,002	0,002	0,000	0,001
Pentadécane	1467	15	212	57	140000	47093	3,0	0,008	0,009	0,000	0,002
Total =							27215	74,841	77,959	3,847	23,423

Tableau XXXVIII : Quantification de la cartouche 2 effectuée à la batterie de la cokerie

composés	[ng]	[g / heure]		[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
Benzène	16452	45,242	47,128	2,362	14,175
Toluène	1227,5	3,376	3,516	0,149	1,046
Ethylbenzène	1,7	0,005	0,005	0,000	0,001
M-xylène	181,5	0,499	0,520	0,019	0,153
O-xylène	34,2	0,094	0,098	0,004	0,029
Pentadécane	5,8	0,016	0,017	0,000	0,005
Hexadécane	3,1	0,009	0,009	0,000	0,002

Total (cart 1) =	17906	49,241	51,292	2,535	15,412
------------------	-------	--------	--------	-------	--------

composés	[ng]	[g / heure]		[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
Benzène	27061	74,419	77,520	3,886	23,316
Toluène	2447	6,729	7,009	0,298	2,085
Ethylbenzène	7	0,019	0,020	0,001	0,006
M-xylène	224	0,616	0,642	0,024	0,189
Styrène	27	0,076	0,079	0,003	0,024
O-xylène	45	0,123	0,128	0,005	0,038
Propylbenzène	3	0,008	0,009	0,000	0,003
Pentadécane	2,5	0,007	0,007	0,000	0,002
Hexadécane	1,2	0,003	0,003	0,000	0,001

Total (cart 3) =	29818	81,999	85,416	4,216	25,663
------------------	-------	--------	--------	-------	--------

composés	[ng]	[g / heure]		[ppm]	[ppm C]
		gaz humides	gaz secs		
Benzène	45309	122,76	127,87	6,41	38,46
Toluène	3369	9,13	9,51	0,40	2,83
Ethylbenzène	10	0,03	0,03	0,00	0,01
M-xylène	416	1,13	1,18	0,04	0,35
Styrène	74	0,20	0,21	0,01	0,06
O-xylène	72	0,19	0,20	0,01	0,06
Décane	5,1	0,01	0,01	0,00	0,00
Undécane	1,0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tétradécane	1,2	0,00	0,00	0,00	0,00
Pentadécane	2,7	0,01	0,01	0,00	0,00

Total (cart 4) =	49259,8	133,46	139,02	6,87	41,77
------------------	---------	--------	--------	------	-------

Tableau XXXIX : Quantification des cartouches 1, 3 et 4 effectuées à la batterie 1.

c) Corrélations de mesures sur cartouches et en continu

Une bonne corrélation des émissions de COV a été constatée entre les mesures en continu et les mesures spécifiques pour les cartouches 1 et 4 analysées le même jour. Tandis que pour les cartouches 2 et 3 nous obtenons des valeurs plus importantes que les valeurs mesurées par FID. Ceci peut être expliqué par l'arrêt du spectromètre et sa mise en marche le 5 Mars pour l'analyse de ces cartouches.

En conclusion nous pouvons déduire les concentrations de composés quantifiés connaissant la réponse globale des hydrocarbures non méthaniques et sachant qu'une corrélation existe entre la réponse obtenue par FID et sur cartouches d'adsorbants.

Nous avons reporté les concentrations des principaux composés quantifiés tels que le benzène et le toluène en fonction des concentrations globales obtenues sur les cinq cartouches analysées dans la figure 22. Une linéarité est constatée aussi bien pour le benzène que pour le toluène.

Si a priori nous connaissons les concentrations globales en FID des HCNM nous pouvons déduire par les lois linéaires de la figure 22 les concentrations du benzène et du toluène. En conclusion les pourcentages de benzène et de toluène sont constants dans le mélange global.

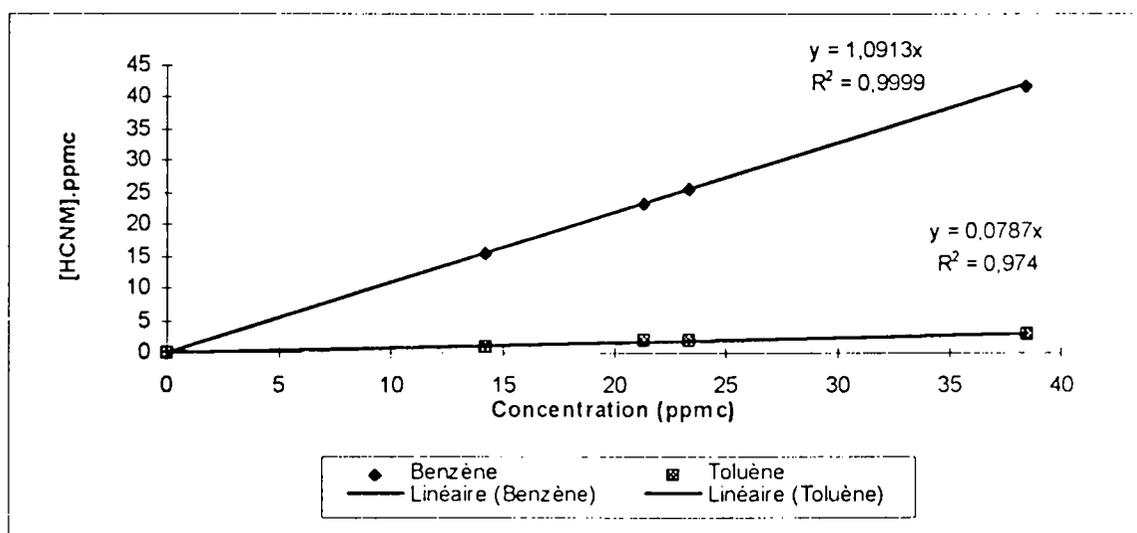


Figure 22 : Concentrations du benzène et du toluène en fonction des concentrations globales des HCNM quantifiées sur cartouches d'adsorbants.

7.4.2. Agglomération

La campagne a eu lieu les 7 et 8 février 1996. Les mesures de COV ont été effectuées à la cheminée B aussi bien en continu que sur cartouches d'adsorbants.

7.4.2.1. Mesures spécifiques

Les mesures des COV sur cartouches d'adsorbants sont résumées dans le tableau XL. Elles ont été effectuées le 8 février 96 en parallèle avec des mesures en continu pour les deux premières cartouches seulement car par la suite la ligne de prélèvement était désinstallée pour être remontée sur d'autres cheminées.

N° de cartouche	Adsorbants	Heure de prélèvement	[HCNM].ppmC (cartouches)	[HCNM].ppmC (FID)
1	Carbotrap B - C (200mg, 100mg)	14h13-14h23	2,836	60
2	Carbotrap B - C (200mg, 100mg)	15h28-15h33	2,405	55
3	Carbotrap B - C (200mg, 100mg)	17h10-17h15	2,58	Pas de mesures
4	Tenax	17h28-17h32	4,096	Pas de mesures

Tableau XL : Récapitulatif des cartouches d'HC lourds effectuées à l'agglomération B.

Les conditions d'analyses chromatographiques sont les mêmes qu'à la cokerie. Une seconde désorption de la cartouche de prélèvement met en évidence la présence d'un pourcentage de composés qui ne s'est pas désorbé dès la première fois et nous avons tenu compte de la surface obtenue lors de la seconde désorption dans la surface finale des composés analysés. La figure 23 présente le courant ionique total de l'une des cartouches prélevée à l'agglomération. Les tableaux XLI et XLII sont respectivement ceux correspondants à l'identification et la quantification des cartouches 1, 2, 3 et 4.

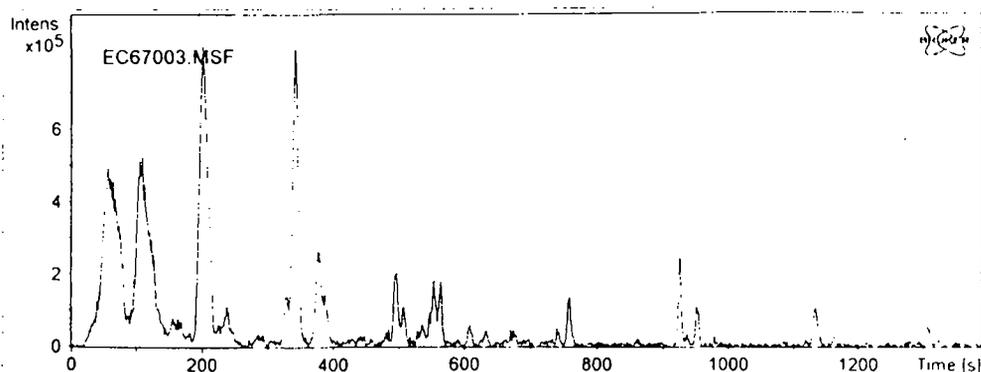


Figure 23 : Chromatogramme d'un échantillon prélevé à l'agglomération 1

L'identification par spectrométrie de masse met en évidence la présence de composés aromatiques et d'alcane linéaires et des alcènes. La prédominance du benzène est la plus importante ensuite viennent celles du toluène et du m-xylène. De même les alcanes linéaires existent mais avec un pourcentage beaucoup plus faible. Les alcènes sont présents dans les effluents gazeux mais à peine détectables dans le bruit de fond et donc non quantifiables. Les hydrocarbures légers ont été échantillonnés mais un problème technique est survenu (problème de reproductibilité sur le spectromètre) et a empêché la faisabilité des analyses à temps. Les concentrations en HCNM obtenues sur cartouches d'adsorbants sont largement en dessous des valeurs mesurées par le FID car il manque la réponse des hydrocarbures légers, et qui doivent contribuer pour 95 % dans les valeurs mesurées par FID.

composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Hydropéroxydehexyle	667	306,349	0,131	0,131
Benzène	1070	491,852	0,205	1,230
Toluène	711	326,534	0,115	0,807
Octane	23	10,466	0,003	0,024
Ethyl benzène	48	21,865	0,007	0,054
M-xylène	375	172,352	0,053	0,423
O-xylène	62	28,418	0,009	0,070
Nonane	19	8,941	0,002	0,020
Propylbenzène	7	3,003	0,001	0,007
Triméthylbenzène	33	14,949	0,004	0,036
Triméthylbenzène	20	8,969	0,002	0,022
Décane	8	3,895	0,001	0,009
Undécane	2	1,122	0,000	0,003
Total (cartouche 1) =	3044	1398,714	0,533	2,836

composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Hydropéroxydehexyle	128	117,620	0,050	0,050
Benzène	537	493,515	0,206	1,234
Toluène	300	276,008	0,098	0,683
Ethylbenzène	20	18,221	0,006	0,045
M-xylène	145	133,055	0,041	0,326
O-xylène	27	24,629	0,008	0,060
Propylbenzène	3	2,802	0,001	0,007
Total (cartouche 2) =	1160	1065,851	0,408	2,405

composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Hydropéroxydehexyle	119	109,060	0,047	0,047
Benzène	572	525,377	0,219	1,313
Toluène	246	226,412	0,080	0,560
C2-Benzène	56	51,926	0,016	0,1274
Ethyl benzène	32	29,612	0,009	0,073
M-xylène	165	151,712	0,047	0,372
O-xylène	38	34,964	0,011	0,086
Total (cartouche 3) =	1229	1129,063	0,428	2,578

Tableau XLI: quantification de COV des cartouches 1,2 et 3 effectuées à l'agglomération.

CARTOUCHE n°4 (COV Lourds)	
Date de prélèvement : 08/02/96	Date d'analyse : 09/02/96
Adsorbant : Tenax	
Fichier n° 67003 (1ère désorption), n° 677002 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litre) = 1,20
 Heure du prélèvement = 17h28 - 17h32
 Débit de prélèvement (ml/min) = 300

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) = 101299 T (°C) = 158
 % d'Humidité = 15,00

Vitesse (m/s) = 19
 Diamètre de la cheminée (m) = 4,50

Débit normal = 689285,6585 Nm3/heure

QUANTIFICATION DES COMPOSES

composés	t rétention (s)	Nbre de C	M (g.mol-1)	Ion caractéristique	aire	K	[ng]	[g/heure].secs	[ppm]	[ppm C]
Disulfure de carbone	77	1	76	76	1780000	15000	119	90,884	0,039	0,039
Benzène	121	6	78	78	4601750	5260	875	670,030	0,279	1,675
Toluène	200	7	92	91	4250584	7736	549	420,813	0,149	1,041
Ethylbenzène	328	8	106	91	405630	9608	42	32,334	0,010	0,079
M-xylène	342	8	106	91	2783556	8464	329	251,873	0,077	0,618
O-xylène	378	8	106	91	550000	9240	60	45,588	0,014	0,112
Nonane	387	9	128	57	258350	12300	21	16,086	0,004	0,037
Propylbenzène	480	9	120	91	106810	14576	7	5,612	0,002	0,014
Triméthylbenzène	496	9	120	91	101190	967	105	80,143	0,022	0,195
Triméthylbenzène	508	9	120	91	37022	967	38	29,322	0,008	0,071
Triméthylbenzène	553	9	120	91	83429	967	86	66,077	0,018	0,161
Décane	564	10	142	57	272980	17560	5	3,639	0,001	0,008
Undécane	758	11	156	57	259050	22357	12	8,874	0,002	0,020
Dodécane	953	12	170	57	174330	26843	6	4,974	0,001	0,011
Tridécane	1136	13	184	57	155520	30867	5	3,859	0,001	0,009
Tétradécane	1307	14	198	57	106790	34487	3	2,372	0,000	0,005

TOTAL = 2262 1732,477 0,626 4,096

Tableau XLII : Identification et quantification des COV de la cartouche 4 effectuée à l'agglomération

7.4.2.2. Mesures en continu

Les mesures en continu sont représentées par la figure 24. Les concentrations mesurées en HCNM sont comprises entre 50 et 60 ppmC et correspondent à la production de 725 t/h en agglomérés. Les combustibles utilisés sont le coke (39,27t/h), les fines de retour (211 t/h), les boues sèches (10 t/h), les boues mélangées (24 t/h) et la castine (24 t/h). Les émissions en COV sont dues à l'utilisation de divers combustibles en continu engendrant ainsi un process assez plat.

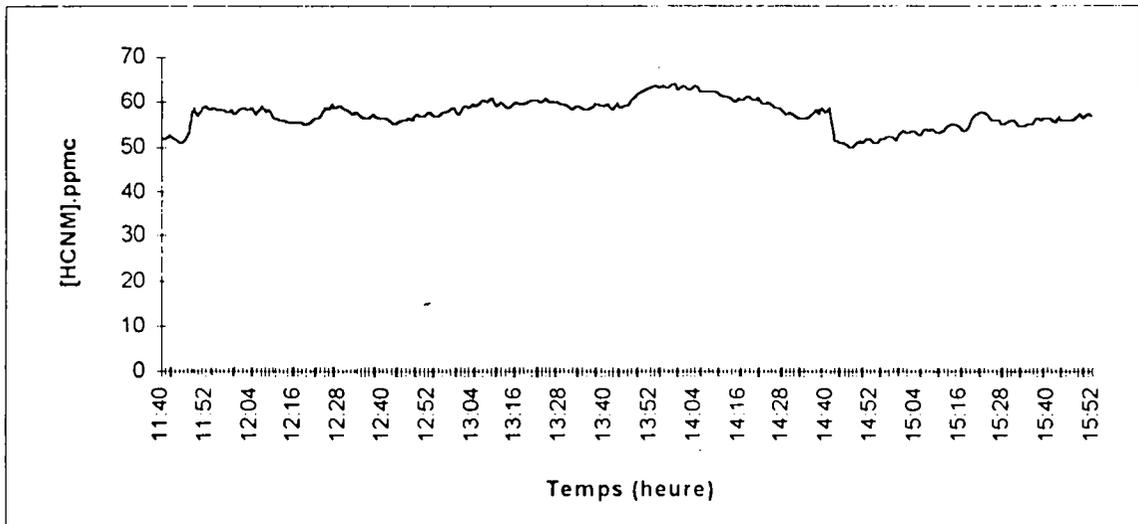


Figure 24 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques à l'agglomération par FID.

7.4.2.3. Corrélations des mesures sur cartouches et en continu

Une corrélation des émissions de COV a été constatée entre les mesures en continu et les mesures spécifiques pour les cartouches 2, 3 et 4. Les concentrations obtenues sur les cartouches sont en dessous de celles obtenues par les mesures en continu car les hydrocarbures légers n'ont pas été comptabilisés par manque de résultats.

Nous avons reporté les concentrations des principaux composés quantifiés tels que le benzène, le toluène et le m-xylène en fonction des concentrations globales obtenues à partir des trois cartouches dans la figure 8. La linéarité est moins évidente ici pour les trois composés, mais nous avons pu établir des fonctions polynomiales avec un coefficient de corrélation proche de 1 pour les trois composés étudiés. Par exemple si nous connaissons les concentrations en HCNM par FID nous pouvons déduire les concentrations relatives au benzène, au toluène et au m-xylène (figure 25).

En conclusion nous pouvons déduire les concentrations des composés quantifiés connaissant la réponse globale des hydrocarbures non méthaniques et sachant qu'une corrélation existe entre la réponse obtenue par FID et sur cartouches d'adsorbants.

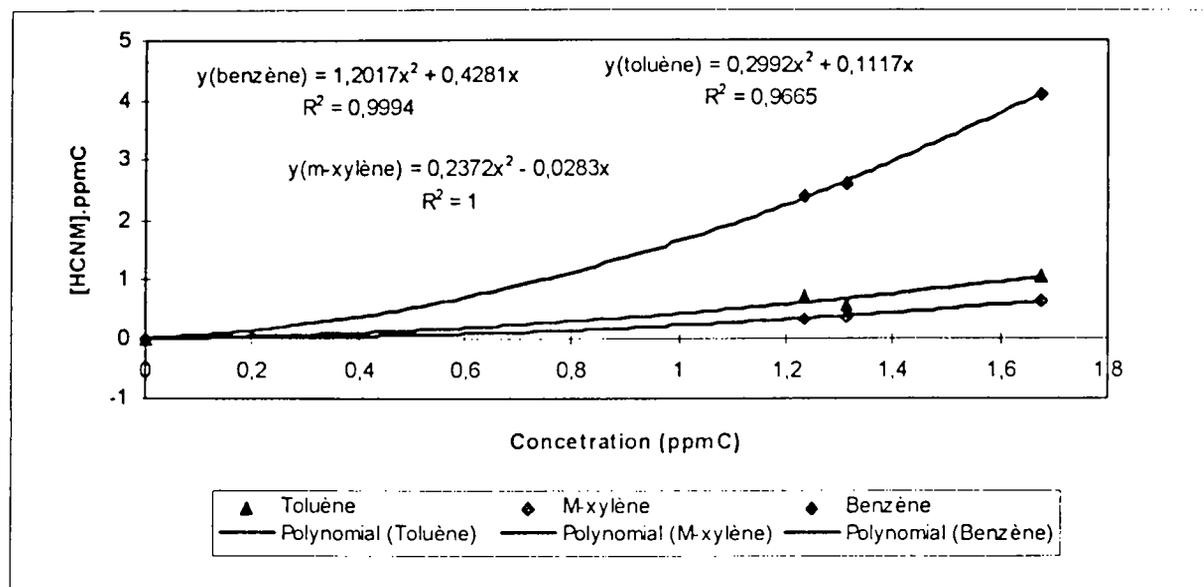


Figure 25 : Concentrations du benzène, du toluène et du m-xylène en fonction des concentrations globales des HCNM quantifiées sur cartouches d'adsorbants.

7.4.3. Désulfuration

La désulfuration consiste à éliminer le soufre présent dans l'acier par traitement au carbure de calcium. La campagne de mesures des polluants canalisés par la cheminée de l'unité 2 a eu lieu le 10 janvier 1996 à une hauteur de 20 m. Les hydrocarbures ont été mesurés en continu et par prélèvements sur cartouches d'adsorbants.

7.4.3.1. Mesures sur cartouches

Plusieurs cartouches d'hydrocarbures lourds et légers ont été prélevées ce jour (tableau XLIII), et analysées selon les conditions de l'annexe III.

N° de cartouche	Adsorbants	Heure de prélèvement	[HCNM].ppmC cartouches	[HCNM].ppmC (FID)
1	Carbotrap B - C	16h23 - 16h33	0	32
2	Carbotrap B - C, Carbosieve SIII	16h36 - 16h42	21,335	22
3	Carbotrap B - C, Carbosieve SIII	16h45 - 16h51	11,899	95

Tableau XLIII : Récapitulatif des cartouches des hydrocarbures lourds et légers effectuées à la désulfuration.

L'analyse par GC/MS des cartouches d'hydrocarbures lourds n'a donné la présence d'aucun composé ni sur tenax ni sur carbotrap B-C, d'où le chiffre 0 qui figure dans le tableau XLIII. En revanche nous avons identifié, lors des prélèvements des hydrocarbures légers, la présence de quelques composés comme le butane, l'hexane et le chlorure de méthylène. La figure 26 représente le courant ionique total de la cartouche 2.

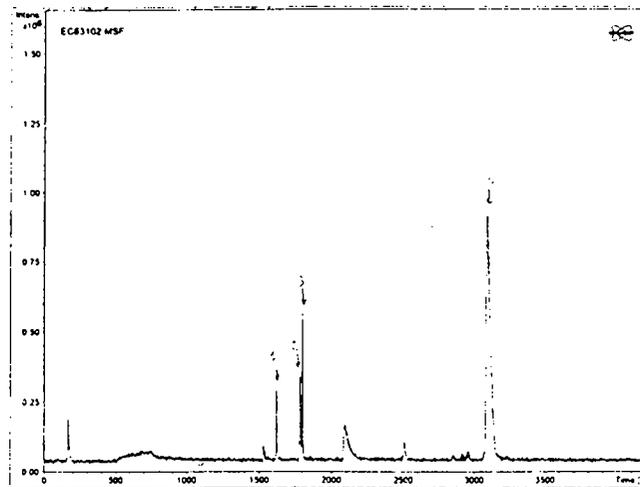


Figure 26 : Chromatogramme de la cartouche 2 effectuée à la désulfuration.

L'identification et la quantification des deux cartouches sont présentées dans les tableaux XLIV et XLV.

composés	[ng]	[Kg/heure]	[ppm]	[ppm C]
Butane	110	0,0197	0,1419	0,568
Chlorure de méthylène	1490	0,2667	1,2645	2,529
Alcène (C5)	252	0,0451	0,2188	1,094
Hexane	1480	0,2648	1,2847	7,708
TOTAL =	3332	0,5964	2,9100	11,899

Tableau XLIV : Quantification de la cartouche 3 effectuée à la désulfuration

D'après les résultats de la quantification, si nous considérons la moyenne des deux cartouches, nous trouvons que l'hexane est le composé majoritaire car il représente 63,5 % des émissions. Le chlorure de méthylène, le butane représentent respectivement 18 % et 13 % ; quant aux alcènes identifiés ils sont plus négligeables et représentent 5,5 %. Nous remarquons que les émissions de la cartouche 2 sont en accord parfait avec les émissions obtenues par FID.

Cartouche 2

CARTOUCHE n° 2 (COV Légers)	
Date de prélèvement : 10/01/96	Date d'analyse : 12/01/96
Adsorbants : Carbotrap B-C et Carbosieve-SIII	
Fichier n° 63102	

Volume du prélèvement (l) = 0,30
 Heure du prélèvement = 16h36 - 16h42
 Débit prélèvement (ml/mn) = 50

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) = 101404 T (°C) = 44 Vitesse (m/s) = 13,2
 % H = 0,00 Diamètre de la cheminée (m) = 1,8

Débit normal = 104268,51 Nm³/heure

QUANTIFICATION DES COMPOSES

composés	t rétention(s)	nbre de C	M (g.mol ⁻¹)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[Kg/heure]	[ppm]	[ppm C]
Alcène (C4)	1621	4	56	41	10400000	19500	533	0,1854	0,7112	2,845
Butane	1781	4	58	43	17500000	19812	883	0,3070	1,1372	4,549
Chlorure de méthylène	1799	2	88	84	29100000	15000	1940	0,6743	1,6462	3,292
Hexane	3082	6	86	57	51803000	20000	2590	0,9002	2,2490	13,494
TOTAL:							5413	1,8815	5,0323	21,335

Tableau XLV : Quantification de la cartouche 2 effectuée à la désulfuration

7.4.3.2. Mesures en continu

Les mesures en continu sont effectuées de 13h45 à 16h45 (figure 27). Les pointes en HCNM sont corrélées au traitement au carbure de calcium.

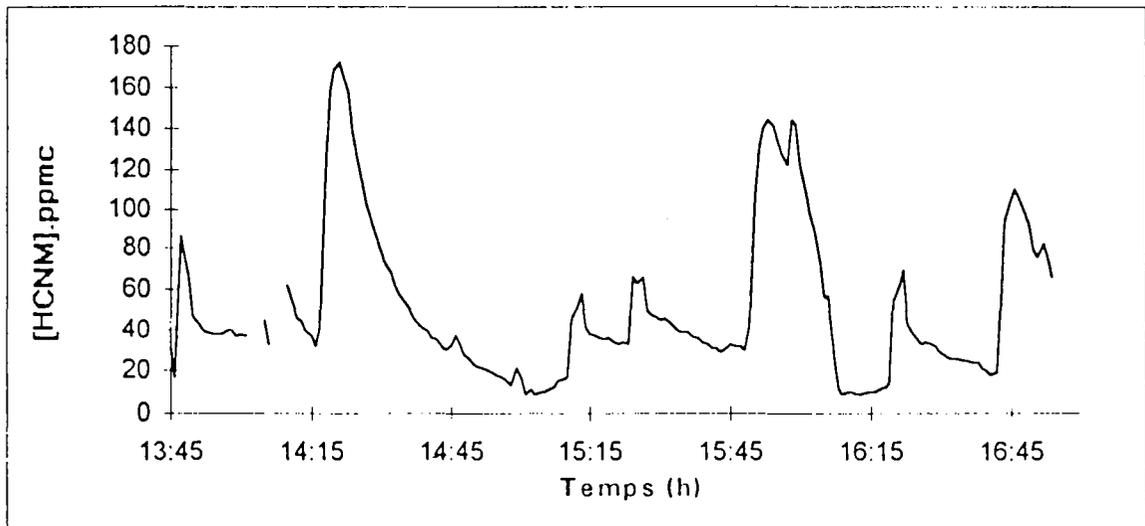


Figure 27 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques par FID à la désulfuration.

7.4.4. Hall de versée

Après la désulfuration deux poches tonneaux remplies de fonte et de laitier viennent se verser dans une seule poche droite. Au moment de la versée le laitier composé surtout de soufre est retenu par ce qu'on appelle le barrage, tandis que la fonte est versée dans la poche droite qui repart ensuite à l'affinage où le reste de soufre et de laitier seront éliminés. Des hottes d'aspiration fonctionnent au moment de la versée captant ainsi les poussières et les effluents gazeux. Les fumées traversent ensuite quatre filtres ou elles sont dépoussiérées et rejetées vers l'extérieur au travers d'une cheminée. Les mesures des hydrocarbures sont effectuées à cette cheminée à une hauteur de 25 m.

Les mesures d'hydrocarbures le 25 janvier 1996 ont été d'abord réalisées en mesures continues par FID et ont donné des concentrations très faibles en HCNM (figure 28). Étant donné le fonctionnement du process à la hall de versée nous aurons toujours des rejets négligeables en hydrocarbures qui pour ce jour sont inférieures à 10 ppmC. Les pointes en concentrations sont corrélées aux moments de la versée et de l'aspiration des fumées au-dessus de la poche droite. Quant aux prélèvements sur cartouches ils n'ont pas été effectués suite aux résultats des mesures en continu où il s'est avéré peu important d'évaluer des quantités aussi négligeables.

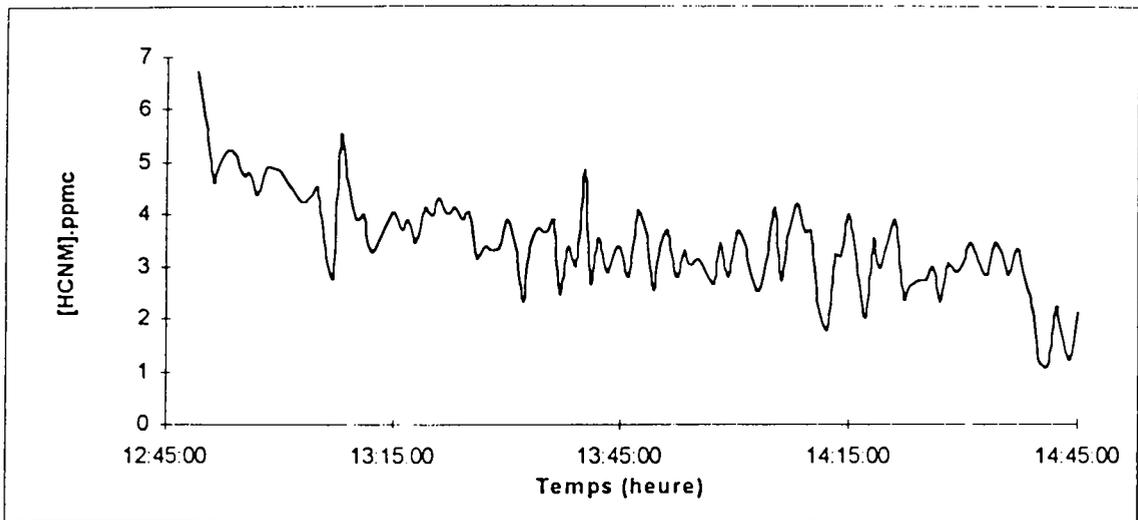


Figure 28 : Mesures des hydrocarbures non méthaniques par FID à la hall de versée.

7.5. Conclusion

Cette usine n'est pas une source importante en HCNM, car elle est dotée d'un système peu polluant qui permet la récupération des gaz de combustion et leur transformation en énergie. En effet, elle utilise le gaz de cokerie, le gaz de l'aciérie et le gaz des hauts fourneaux comme gaz de combustion. Les installations d'élaboration, de traitement et de stockage de ces gaz sont évidemment hermétiques. Ces gaz contiennent du CO et des hydrocarbures et il est hors de question de les rejeter tels quels à l'atmosphère. Ils sont d'abord épurés et puis :

- récupérés et utilisés comme combustibles dans les installations de l'usine ou celles des usines voisines,
- ou brûlés en torchères et ce sont alors leurs produits de combustion qui sont rejetés dans l'atmosphère. Ceci peut arriver en cas des excédents de gaz sur les installations de l'usine.

Les émissions de COV que nous avons mesurées restent dans l'ensemble peu importantes. La cokerie par exemple, est munie d'un système de captation de fumées sur la batterie 6 qui réduit les rejets dans l'atmosphère. Les valeurs sont plus importantes sur la batterie 1 qui est la plus vieille des batteries, et qui n'est pas dotée d'un système antipollution. Les batteries 2 à 5 seront arrêtées à la fin de l'année 1997 et remplacées par d'autres batteries, qui seront probablement munies d'un système de captation de fumées. Ces dispositifs pris par l'usine ne feront que répondre à une réduction des émissions de COV et contribuer à l'amélioration de la qualité de l'air.

En conclusion, les principales sources de COV de cette usine sont d'après nos mesures la cokerie et l'agglomération. Quant au hall de versée et à la désulfuration, elles restent négligeables. Nous avons déjà signalé que d'autres types de pollutions existent et sont en majorité diffus. Ces pollutions peuvent être dues aux problèmes d'étanchéité et de fuite sur les portes des fours aux moments du défournement, aux divers incidents et aux torchères.

8. Campagne de mesures de COV dans une cimenterie

Le but de cette campagne est de mesurer les rejets de COV à la sortie du four à clincker d'une cimenterie qui, dans le cadre du projet recyclage du groupe Renault, s'est engagée à utiliser les résidus du broyage automobile (RBA) comme combustible en vue d'une revalorisation énergétique (24).

8.1. Revalorisation énergétique des résidus de broyage automobile

La législation en matière de gestion de déchets rend les industriels responsables de leurs produits en fin de process, qui sont ainsi confrontés aux problèmes liés à l'élimination de ces produits. En France, les constructeurs automobiles devront faire face au traitement d'environ deux millions d'épaves par an. 80 % d'entre elles sont broyées, permettant ainsi la récupération de 1,2 millions de tonnes de ferraille mais générant 400 000 tonnes de déchets (RBA), contenant surtout des plastiques et des caoutchoucs.

L'Etat a entrepris de restreindre dès l'an 2002, les autorisations de mise en décharge à des déchets de type RBA pour lesquels aucun traitement n'est envisageable. Deux solutions sont à l'étude, l'une concerne leur traitement dans des installations d'incinération avec récupération d'énergie, et l'autre leur utilisation comme combustible d'appoint dans les fours de cimenterie.

Ainsi certains secteurs industriels fortement consommateurs d'énergie, comme les cimenteries, les centrales thermiques, interviennent judicieusement dans le marché de l'environnement et détruisent des déchets industriels en les utilisant comme combustibles d'appoint dans leurs propres fours (hydrocarbures résiduels, solvants souillés, goudrons sulfuriques).

Progressivement, le procédé cimentier s'est imposé en France comme filière fiable de destruction thermique des déchets industriels. Depuis 1977, la SCORI, Sté de Courtage de Résidus Industriels a entrepris de multiplier les essais d'incinération, d'abord de combustibles pétroliers hors normes, puis de produits de substitution, enfin de déchets chlorés. Si bien qu'en l'espace d'une décennie, douze cimenteries étaient autorisées à brûler des déchets en éliminant ainsi plus de 100 Kt/an en 1987.

8.2. Propriétés du four cimentier

Plusieurs raisons majeures à cet engouement :

- de la part des cimentiers d'abord car dans l'industrie du ciment, le coût des combustibles a toujours représenté une part considérable du prix de revient, de l'ordre de 20 % actuellement. L'emploi de déchets énergétiques, tels que les schistes, les cokes de pétrole, les combustibles hors normes d'origine pétrolière à haute teneur en asphaltènes (goudrons de vapocraquage, résidus sous vide) et déchets visqueux, venant en substitution aux combustibles de base, fioul et charbon, constitue une mesure d'économie non négligeable,

- l'industrie cimentière dispose d'un potentiel de valorisation énergétique remarquable puisqu'elle offre des conditions de combustion vers 1400 °C (température de flamme voisine de 2 000 °C), supérieures à celles qui règnent dans un incinérateur ordinaire, tout en permettant une tarification dégressive en fonction du Pci du déchet admis. Toutefois, une limite d'utilisation est imposée par l'administration, c'est le plus souvent 20 % des besoins thermiques de l'ensemble des fours,

- le four cimentier fonctionne comme un piège à polluants très efficace, car les propriétés basiques et neutralisantes du clinker lui confèrent une bonne capacité de rétention des métaux lourds,

- le four cimentier assure la dissociation des composés organochlorés résistants par un fonctionnement matières-gaz à contre-courant occasionnant un temps de contact prolongé entre les phases, car il faut compter sur un temps de 5 à 7 secondes aux produits de combustion pour qu'ils se refroidissent de 2 000 à 1 000 °C,

- le four est équipé d'un système de dépoussiérage très efficace par électrofiltre, dans l'intérêt même du recyclage des produits commercialisables, tandis que les cendres d'incinération se trouvent incorporées sous forme inerte au clinker. L'administration a d'ailleurs fixé des normes d'émission d'élément chlore et de métaux lourds dix fois plus sévères que celles retenues dans la circulaire du 21 mars 1983 relative aux autres Installations Classées (circulaire ministérielle du 21/03/1983 : 150 mg/Nm³ de poussières, 5 mg/Nm³ de métaux lourds et 100 mg/Nm³ d'élément chlore).

8.3. Procédés de fabrication

1 - Carrière : l'extraction s'effectue suivant le pendage naturel des couches géologiques. La craie est arrachée avec un bulldozer munie de trois dents à l'arrière. Deux scrapers ramassent cette craie et confectionnent un pré-stock devant l'atelier de délayage.

2 - Préparation de la pâte : une chargeuse alimente un concasseur avec la craie du pré-stock et les 3 délayeurs en direct avec les additifs. La pâte ainsi constituée est stockée dans 3 mélangeurs de 2 000 m³ pour être analysée et corrigée. Ces bassins sont transférés vers un des deux stocks tampons qui alimentent l'atelier de filtration.

3 - Atelier de filtration : le but est de presser la pâte à 47 % d'eau avec de l'air comprimé à 25 bars et de récupérer des gâteaux ayant 18 % d'eau résiduelle. Pour cela trois filtres-presses réalisent cette opération.

4 - Grille LEPOL : les gâteaux récupérés de l'atelier de filtration sont stockés dans 2 silos, après reprise, ils sont transformés en cylindre de 14 mm de diamètre et de 60 mm de longueur. Ces boudins vont alimenter la grille LEPOL. Dans une première chambre la matière est séchée (450°C) et dans une deuxième chambre va commencer le processus de décarbonatation (1250°C).

5 - Four : le four a un diamètre intérieur de 4 m et une longueur de 60 m. Il est muni de 8 refroidisseurs de 1,8 m de diamètre et de 13 m de longueur Les combustibles sont le coke de pétrole, les schistes, les sciures imprégnées et les pneus déchiquetés sur la grille.

6 - Atelier de broyage combustible : un broyeur de 2,6 m de diamètre est équipé d'une chambre de séchage et d'une chambre de broyage.

8.4. Combustibles

Les combustibles traditionnels ou nobles sont le coke de pétrole (80 %) et le schiste (20 %). Les combustibles d'appoint sont les sciures imprégnées (de solvants, d'hydrocarbures, de boues de peintures, ...) et les pneus déchiquetés substitués par les RBA pendant cette campagne. Le tableau XLVI résume les quantités de combustibles d'appoint ainsi que la production du clincker pour la période du 26 au 29 mars 1996. Le débit du combustible noble dans le brûleur auxiliaire est de 1,42 t/h et de 5t/h dans le four.

Jours	Débit des sciures (t/h)	Débit des RBA (t/h)	Production du clincker (t/jour)
26 - 03 - 1996	1,49	0,8	1265
27 - 03 - 1996	2,1	0,8	1292
28 - 03 - 1996	2,13	0,8	1133
29 - 03 - 1996	2,01	0	1304

Tableau XLVI : Consommation de combustibles d'appoint et production du clincker pendant la campagne de mesures.

Comme indiqué par D.FROELICH (24), le RBA est un produit très hétérogène en fonction de la variabilité des sources d'approvisionnement des broyeurs. C'est un combustible plus volatil qu'un charbon flambant sec mais qui ne s'en écarte pas trop en matière de composition élémentaire et pouvoir calorifique. Selon D. LANOIR (25) les répartitions du tableau XLVII sont observables pour les RBA.

Groupes	Familles	% Massiques	% Massiques Tot.
Caoutchoucs	Nom armés	3,7	3,7
	Armés tissus	-	
	Armés métal	-	
Plastiques	Durs, semi-rigides	27,1	82,0
	Revêt. et textiles	18,4	
	Mousses	36,5	
Métaux	Magnétique	3,9	9,7
	Cuivre et alliages	0,6	
	Non magnétiques	1,4	
	Câblerie	2,9	
	Autres	0,8	
Autres	Bois, verre	1,4	96,8

Tableau XLVII : Fraction des 12-120 mm d'un RBA sortie broyeur

8.5. La campagne de mesures de COV

Les prélèvements de COV se sont déroulés du 26 au 29 mars 1996, en sortie de la cheminée du four à clinker. Nous avons effectué les mesures de COV aussi bien en continu avec un détecteur à ionisation de flamme, que sur cartouches d'adsorbants contenant du tenax ou du Carbotrap B-C (200 mg, 100mg). Le protocole d'analyse est présenté en annexe III. L'analyse des cartouches s'est effectuée par la GC/MS mobile.

8.5.1. Mesures spécifiques : 26 mars 1996

Deux cartouches de prélèvements ont été effectuées, en mettant à chaque fois une cartouche de garde identique à la première. Un filtre en laine de quartz est mis avant la cartouche pour retenir les poussières et les particules. Le tableau XLVIII représente un récapitulatif des cartouches effectuées à la cimenterie pour ce jour, avec les concentrations d'HC obtenues par FID et sur cartouches.

n° de cartouche	heure de prélèvement	type d'adsorbant	[HCNM].Kg/h cartouches	[HCNM].ppmC cartouches	[HCNM].ppmC FID
1	16h00 - 16h06	Tenax	1,250	14,36	59
2	17h55 - 17h57"	Carbotrap B,C	1,519	17,36	114

Tableau XLVIII : Récapitulatif des cartouches prélevées à la sortie d'un four à clinker dans une cimenterie

La figure 29 représente le courant ionique total en fonction du temps de rétention pour la cartouche 1. Le tableau XLIX résume les caractéristiques de la cartouche 1, les conditions de prélèvement, les paramètres physiques des effluents gazeux (température, pression, humidité et vitesse) et de la cheminée, ainsi que l'identification et la quantification des COV. Quant à la cartouche 2, le tableau L contient la quantification et les diverses concentrations de ses composés.

Nous avons détecté la présence de composés aromatiques, alcènes et alcools. Les deux constituants majeurs sont le benzène et le toluène qui représentent respectivement 64,5% et 18,8% de la concentration des HCNM en ppmC.

Nous constatons une différence importante entre les concentrations sur cartouches et par FID. L'analyse des hydrocarbures légers n'a pas eu lieu car la colonne capillaire s'est cassée pendant le voyage. Cette différence vient vraisemblablement de ces hydrocarbures non dosés.

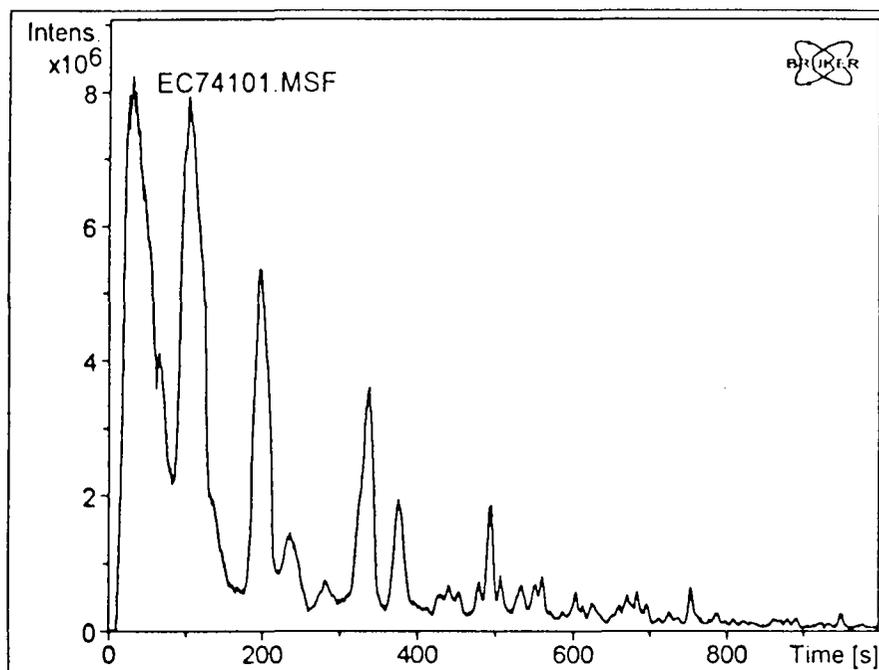


Figure 29 : Chromatogramme de la cartouche 1 prélevée à la sortie du four à clincker

composés	[ng]	[Kg / heure] gaz secs	[ppm]	[ppm C]
2-pentyn-1-ol	310	0,091	0,164	0,819
3-hexen-1-ol	138	0,040	0,061	0,369
benzène	3918	1,146	2,231	13,385
toluène	650	0,190	0,314	2,197
1-octanol	5	0,002	0,002	0,014
éthyl benzène	22	0,006	0,009	0,073
m-xylène	79	0,023	0,033	0,266
styrène	44	0,013	0,019	0,150
o-xylène	27	0,008	0,011	0,091
propyl benzène	0	0,000	0,000	0,000
Total =	5193	1,519	2,844	17,363

Tableau L : Quantification de la cartouche 2 prélevée à la sortie du four à clincker.

8.5.2. Mesures spécifiques : 28 mars 1996

Ce jour là, plusieurs cartouches ont été effectuées. Nous avons mis, pour le premier prélèvement de la journée, deux cartouches en série. Pendant ce prélèvement, il y a eu une arrivée brusque de RBA dans le four, ce qui a entraîné une augmentation des concentrations en HC détectés par le FID. Ceci expliquera aussi les concentrations élevées constatées par analyse de la cartouche 1. Les cartouches sélectionnées pour présenter les émissions de ce jour sont résumées dans le tableau LI ainsi que leurs concentrations mesurées..

n° de cartouche	heure de prélèvement	type d'adsorbant	[HCNM].Kg/h Cartouches	[HCNM].ppmC cartouches	[HCNM].ppmC FID
1	9h46	Carbotrap B,C	9,99	117,9	212
2	15h18	Tenax	8,23	97	195

Tableau LI : Récapitulatif des cartouches prélevées à la sortie d'un four à clinker dans une cimenterie

L'identification et la quantification des deux cartouches figurent dans les tableaux LII et LIII où seule la cartouche 1 est présentée en détail.

La quantification des deux cartouches met en évidence la prédominance du benzène (66%) et du toluène (22,5%) ; ceux-ci représentent 88,5% des HCNM mesurés en ppmC. Les autres composés comme l'o-xylène, le m-xylène, le styrène et le propylbenzène sont en quantité plus négligeable.

composés	[ng]	[Kg / heure] gaz secs	[ppm]	[ppm C]
benzène	22027	5,346	10,583	63,500
heptène	325	0,079	0,124	0,871
toluène	7142	1,733	2,909	20,366
1-octanol	457	0,111	0,132	1,053
éthylbenzène	238	0,058	0,084	0,672
m-xylène	1734	0,421	0,613	4,905
styrène	508	0,123	0,183	1,463
o-xylène	651	0,158	0,230	1,840
propylbenzène	842	0,204	0,263	2,367
Total =	33924	8,23	15,12	97,04

Tableau LII : Quantification de la cartouche 2 prélevée à la sortie du four à clincker.

Cartouche 1

CARTOUCHE n°1 (COV Lourds)	
Date de prélèvement: 28/03/96	Date d'analyse: 28/03/96
Adsorbant: Carbotrap B,C	
FICHER n°74701 (1ère désorption)	
n° 74705 (2ème désorption)	

Volume prélevé (litres) = 0,75
 Heure du prélèvement = 9h46 - 9h51
 Débit de prélèvement (ml/mn) = 150

CALCUL DU DEBIT NORMAL

P des effluents (Pa) = 101269 T(°C) = 106
 % d'Humidité = 21,00

Vitesse (m/s) = 5,11
 Diamètre de la cheminée (m) = 3,726

Débit normal = 144674 Nm³ / h

QUANTIFICATION DES COMPOSES

composés	t rétention(s)	nbre de C	M (g.mol-1)	ion caractéristique	aire	K	[ng]	[Kg / heure]	[ppm]	[ppm C]
								gaz secs		
3-penten-1-ol	59	5	86	55	4976000	15000	332	0,081	0,146	0,729
benzène	105	6	78	78	32832100 0	12040	27269	6,658	13,218	79,308
toluène	194	7	92	91	10287000 0	10400	9891	2,415	4,065	28,455
1-octanol	296	8	130	55	9560000	15000	637	0,156	0,185	1,483
éthyl benzène	322	8	106	91	13038000	20670	631	0,154	0,225	1,800
m-xylène	335	8	106	91	14400000	12084	1192	0,291	0,425	3,400
styrène	373	8	104	78	7954900	15000	530	0,129	0,193	1,542
o-xylène	377	8	106	91	5014800	13524	371	0,091	0,132	1,058
propylbenzène	478	9	120	91	881880	20669	43	0,010	0,013	0,121
Total =							40896	9,986	18,603	117,896

Tableau LIII : Quantification de la cartouche 1 prélevée à la sortie du four à clincker.

composés	[ng]	[Kg / heure] gaz secs	[ppm]	[ppm C]
benzène	3025	0,790	1,474	8,842
heptène	58	0,015	0,022	0,156
toluène	1388	0,362	0,573	4,012
1-octanol	175	0,046	0,051	0,409
éthyl benzène	59	0,015	0,021	0,168
m-xylène	235	0,061	0,084	0,674
o-xylène	81	0,021	0,029	0,233
Total =	5020	1,31	2,25	14,49

Tableau LIV : Quantification de la cartouche 1 prélevée

8.5.3. Mesures spécifiques : 29 mars 1996

Ce jour là, aucun résidu de broyage automobile n'a été brûlé. Nous avons retenu une cartouche de tenax pour présenter les résultats de ce jour, l'identification et la quantification figurent dans le tableau LIV.

Les concentrations en HCNM par FID donnent une valeur égale à 105 ppmC alors que sur cartouches nous obtenons une réponse égale à 14,49 ppmC, les cartouches des hydrocarbures légers n'ont pas pu être exploitées à temps.

Nous avons identifié les mêmes composés que les autres jours, sauf le styrène et quelques alcènes. Ceci est probablement dû à l'injection des RBA. Quant aux benzène et toluène, ils représentent respectivement 61% et 28% des HCNM.

8.5.4. Conclusion

L'injection de RBA entraîne l'augmentation de la concentration de COV. Les émissions spécifiques de COV sont surtout dues au benzène et au toluène, qui représentent en moyenne 64% et 23% des émissions totales. Les autres composés comme les alcools et les alcènes font partie des rejets mais en quantité plus négligeable.

Quant aux prélèvements de COV, nous constatons que les cartouches de tenax sont bien adaptées au piégeage des hydrocarbures lourds, étant donné l'allure des chromatogrammes obtenus par rapport aux cartouches de carbotrap B et C. Pour la crédibilité et la fiabilité de l'échantillonnage nous avons procédé en mettant une cartouche de garde et en effectuant une seconde désorption.

Cartouche de garde : pour permettre une quantification fiable de COV, nous avons mis une cartouche de garde en série avec celle de prélèvement. Or l'analyse de la cartouche de garde ne montre la présence que du dioxyde de soufre. Nous ne tenons donc compte que de la cartouche de prélèvement dans la quantification des hydrocarbures de cette campagne car celle-ci n'a pas percé.

Efficacité de la désorption : nous avons procédé, pour vérifier l'efficacité de la température et de la durée de désorption, à une seconde analyse des premières cartouches prélevées. La désorption thermique a eu lieu pendant 2 minutes à 250°C. En effet, la seconde désorption permet de récupérer un certain pourcentage de composés piégés qui n'ont pas été complètement désorbés lors de la première analyse. La concentration réelle des COV est alors la somme de concentrations obtenues par la première et la deuxième désorption.

Sur l'ensemble des cartouches, le pourcentage de composés obtenu après la deuxième désorption varie entre 0,22 % et 5 %, surtout pour le benzène et le toluène ayant des courants ioniques totaux assez élevés. Les autres composés sont désorbés presque totalement lors de la première analyse.

8.5.5. Mesures en continu

8.5.5.1. Description

Les mesures de COV ont été effectuées en continu avec un détecteur à ionisation de flamme. Les réponses de l'analyseur sont exprimées en ppmC d'hydrocarbures méthaniques et non méthaniques. Les figures 30 et 30 bis représentent les concentrations d'hydrocarbures non méthaniques en fonction de l'heure de la journée pour la période du 26 au 29 mars 1996.

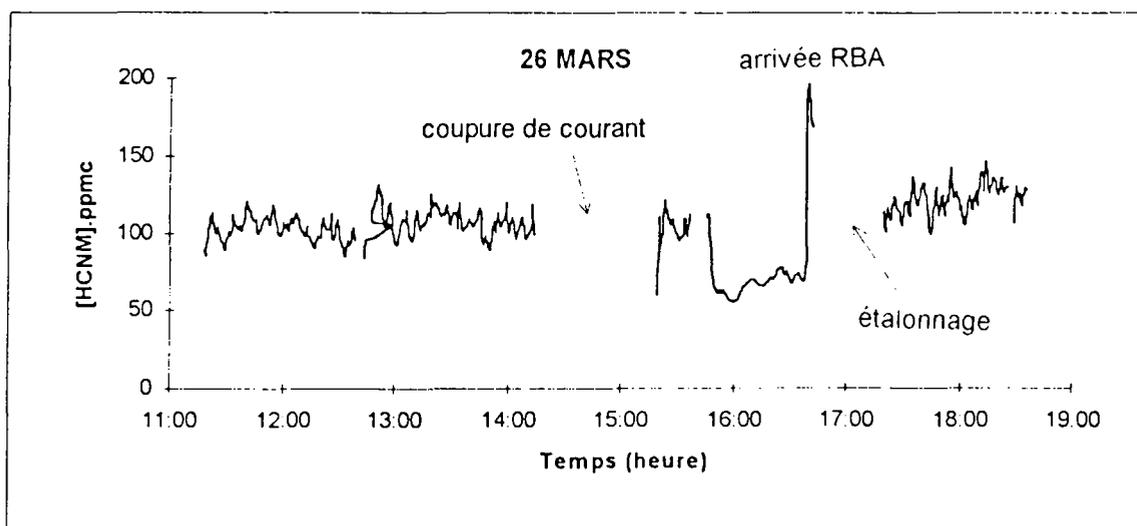


Figure 30 : Mesures des HCNM par FID à la sortie du four à clinker de la cimenterie.

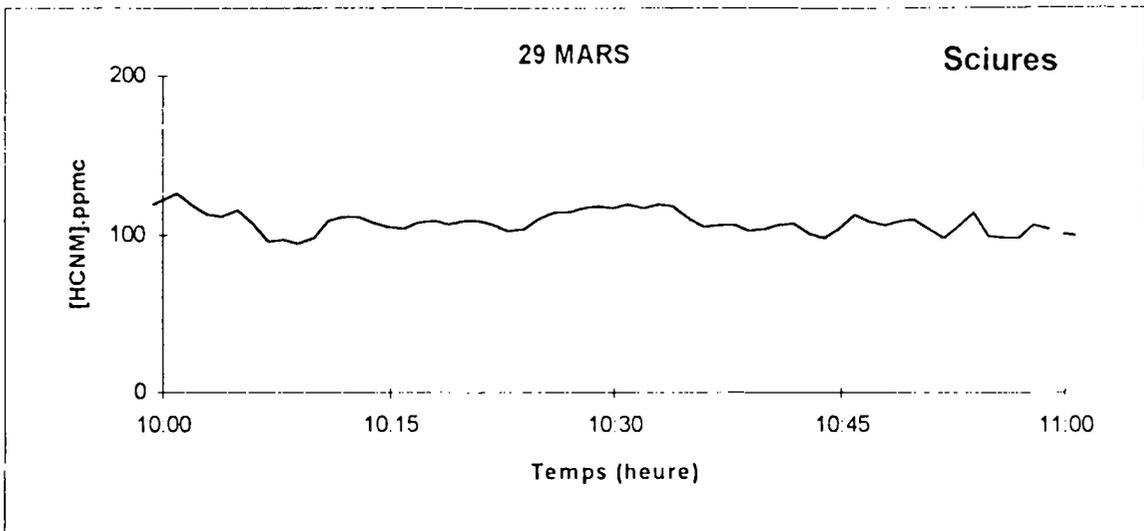
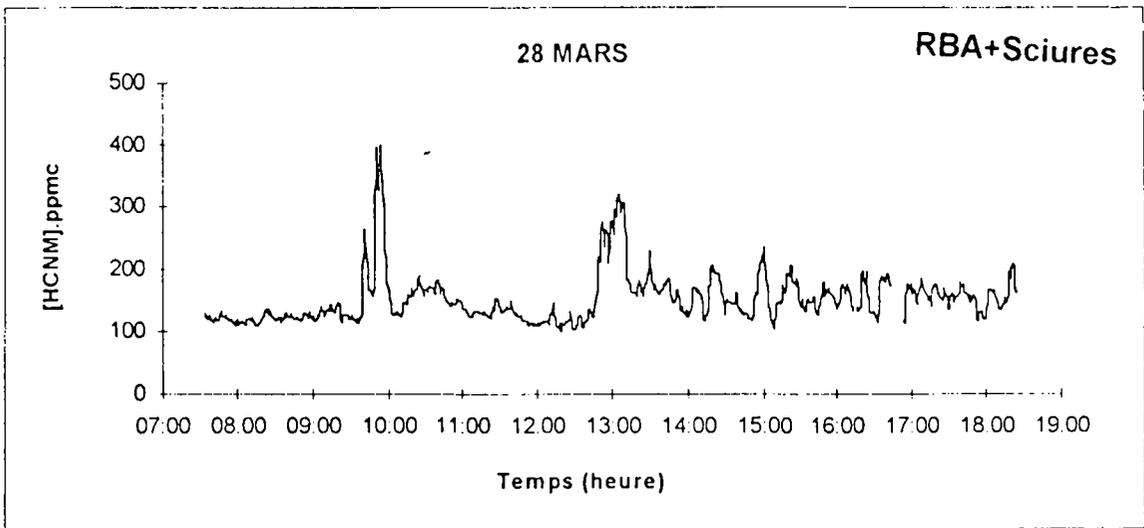
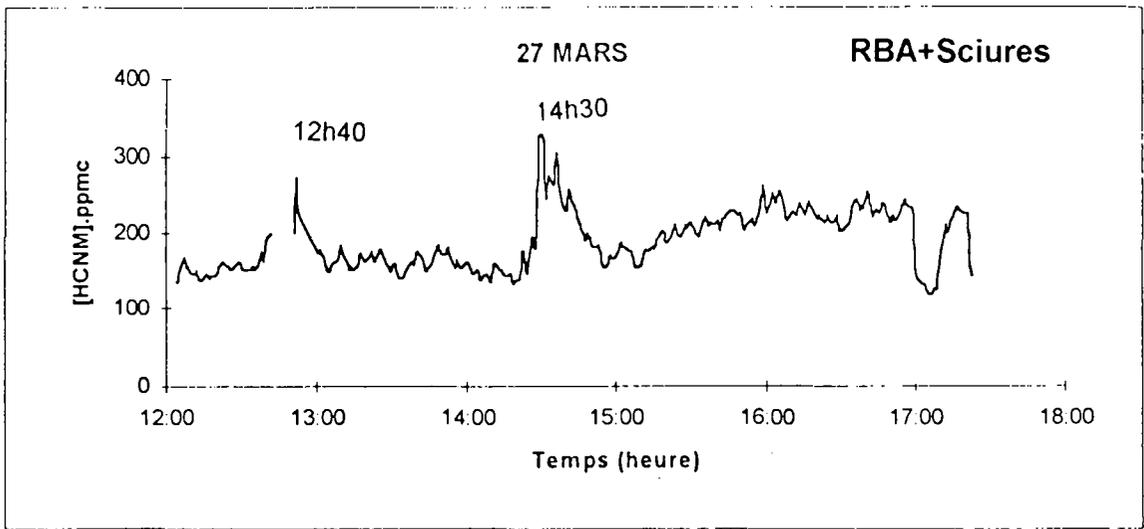


Figure 30 bis : Mesures des HCNM par FID à la sortie du four à clinker de la cimenterie.

26 MARS : les RBA sont injectés en continu, toutes les heures à partir de 6 h du matin, à raison de 0,8 t/h. Il en est de même pour les sciures mais avec un débit de 1,49 t/h.

Le process devrait être assez plat puisque les débits de sciures et des RBA sont constants. Toutefois une chute puis un pic de COV sont observés entre 15h45 et 16h35. La chute est due à un blocage de la porte du four empêchant l'arrivée des RBA ; puis suite à la reprise vers 16h35 il y eu une arrivée brusque de RBA dans le four entraînant l'augmentation brutale de valeurs de COV présentées par le pic. Nous observons deux coupures entre 15h20 - 15h37 et entre 16h45 - 17h21 correspondant à un étalonnage effectué pour calibrer le FID. En moyenne les émissions des HCNM sont de l'ordre de 125 ppmC pour ce jour.

27 MARS : les RBA sont injectés en continu, toutes les heures à partir de 6 h du matin, à raison de 0,8 t/h. Il en est de même pour les sciures mais avec un débit de 2,1 t/h. Ce dernier étant plus important que celui du 26 mars, a une influence sur les émissions de COV qui sont alors plus importantes et varient entre 170 ppmC et 250 ppmC.

Deux pointes en COV sont observées vers 12h40 et vers 14h30 dues à une alimentation plus importante en RBA, en sciures ou encore en combustibles traditionnels comme le coke de pétrole ou le shiste. Les RBA et les sciures sont mis sur un tapis électronique réglé normalement de telle façon à injecter un débit de 0,8 t/h de RBA. Or, d'après l'industriel, ce système entraîne parfois des injections plus ou moins importantes provoquant ainsi des pointes ou des chutes en émissions de COV.

28 MARS : les mesures de ce jour sont considérées comme une référence pour les RBA qui sont injectés en continu, toutes les heures à partir de 6 h du matin, à raison de 0,8 t/h. Il en est de même pour les sciures mais avec un débit de 2,13 t/h. Le process devrait être plat mais nous avons constaté des pointes entre 9h45 et 10h, aux environs de 13h et de 15h. Ces pointes peuvent être expliquées par une augmentation en RBA ou en sciures.

29 MARS : les essais RBA sont terminées depuis 1h du matin, mais les sciures sont injectées en continu, toutes les heures à partir de 6 h du matin avec un débit de 2,01 t/h. Le process de ce jour est le process standard de l'usine sans RBA, nous constatons qu'il est plat pendant la durée de l'analyse et indique des concentrations de l'ordre de 105 ppmC en HCNM.

8.6. Conclusion de la campagne

Nous constatons une concentration en HCNM pouvant aller jusqu'à 400 ppmC due à l'injection des RBA et à l'augmentation des sciures. Quant au process standard nous signalons une valeur tournant autour de 100 ppmC avec un débit de 2,01 t/h de sciures et sans RBA. Ces valeurs correspondent à une production en clincker égale à 1304 t/h.

Ces valeurs serviront comme données d'entrée à la modélisation afin de prévoir les émissions engendrées par une usine du même type, connaissant la production, les combustibles utilisés et leurs débits.

Ces résultats sont tout de même confirmés par des mesures organisées en 1995 (26) au même endroit et dans des conditions similaires à celles de nos mesures. Ils montrent bien l'augmentation de la concentration en HCNM en fonction du taux de RBA injecté (figure 31).

En conclusion des résultats de cette campagne, l'injection des RBA conduit à l'augmentation des rejets de COV à l'atmosphère. En conséquence il semble que le projet de revalorisation énergétique des RBA comme combustibles a été rejeté par l'usine, car ils perturbent le bon déroulement du procédé de fabrication et engendrent des émissions plus importantes en polluants organiques et inorganiques. Une adaptation du process et de l'installation pourra être envisagée pour un usage intéressant des RBA comme combustibles.

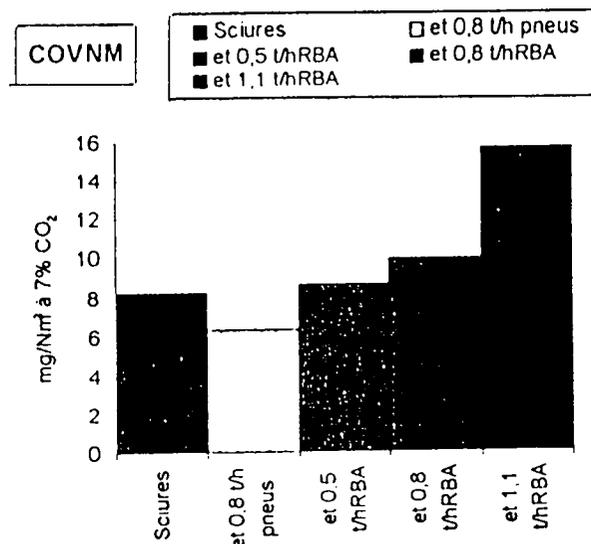


Figure 31 : Influence du taux de RBA injecté dans un four à clinker dans les rejets des HCNM

9. Conclusion

Le but ultime de ces travaux est la mesure de COV engendrés par divers procédés industriels mais aussi l'établissement d'une corrélation des émissions en continu, des émissions spécifiques et de la production. L'interprétation des résultats, la mise à plat des diagnostics et la proposition d'une réduction des polluants conduisent ainsi à l'amélioration de la qualité de l'air.

Dans cette étude, les campagnes de mesures ont occupé une place importante et des investissements lourds en temps, en organisation et en exploitation de résultats. L'identification et la quantification de COV ont été établies pour deux usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM), pour une raffinerie, pour une usine de fabrication de boîtes de boissons métalliques, pour une usine sidérurgique et pour une cimenterie.

Pour toutes ces usines - sauf l'UIOM - une corrélation entre les émissions de COV et la production a été établie. Dans l'avenir ces résultats serviront comme données d'entrée à la modélisation afin de prévoir les émissions d'une usine type, connaissant la production de celle-ci et de ses combustibles. Ceci constituera certainement un grand pas dans la lutte contre la pollution photooxydante. Les UIOM sont considérées un peu à part car les émissions sont assez variables selon les ordures brûlées et les saisons de l'année. Donc il serait incorrecte d'injecter dans un modèle mathématique les émissions d'une UIOM donnée et de prétendre qu'on pourrait prévoir celles de n'importe quelle autre UIOM.

Enfin l'utilisation de la technique FID nous a permis de nous caler par rapport aux divers procédés industriels et d'établir une corrélation entre les émissions de COV en continu et spécifiques. Pour certaines usines comme la cokerie, nous avons dégagé des fonctions linéaires entre les émissions des HCNM et les émissions de benzène et de toluène. Les émissions spécifiques pourront alors être déduites par la technique FID et qui est d'usage courant dans le contrôle des procédés industriels.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **Décret n° 74-415 du 13 mai 1974**
Contrôle des émissions polluantes de l'atmosphère et certaines utilisations de l'énergie thermique.
Journal Officiel du 15 mai 1974 et 29 octobre 1991
- (2) **Directive n° 841360 du Conseil du 28 juin 1984**
Lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles.
Journal Officiel CE du 16 juillet 1984
- (3) **Arrêté du 4 septembre 1986**
Réduction des émissions atmosphériques d'hydrocarbures provenant des activités de stockage.
Journal Officiel du 29 novembre 1986
- (4) **Circulaire du 7 mars 1988**
Réduction de la pollution atmosphérique.
Journal Officiel du 14 avril 1988
- (5) **Directive n° 88/609 du Conseil du 24 novembre 1988**
Limitation des émissions de certains polluants dans l'atmosphère en provenance des grandes installations de combustion.
Journal Officiel du 7 décembre 1988
- (6) **Arrêté du 27 juin 1990**
Limitation des rejets atmosphériques de grandes installations de combustion et conditions d'évacuation des rejets des installations de combustion.
Journal Officiel du 19 août 1990
- (7) **Directive n° 94/66 du Conseil CE du 15 décembre 1994**
Limitation des émissions de certains polluants en provenance de grandes installations de combustion.
Modification de la directive n° 88/609
- (8) **CAZIER F.**
Travaux de recherche sur la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote et les composés organiques volatils.
Compte-rendu des travaux préliminaires AREMADEC - SPPPI.
1^{er} septembre - 31 décembre 1991

- (9) **OLIER J.P., VIDAL J.P., STROEBEL R.**
Surveillance des composés organiques volatils (COV) (en sites urbains) en France.
Pollution atmosphérique, 291 - 297, juillet - septembre 1989.
- (10) **POULLEAU J.**
Détection et mesures. La mesure des émissions de COV.
Pollution atmosphérique, 29 - 39, octobre - décembre 1994
- (11) **Loi n° 92-646 du 13 juillet 1992**
J.O. du 14 Juillet 1992 modifiant notamment la loi n°75-633 du 17.07.1975.
- (12) **Décret n° 93.745 du 29 mars 1993**
J.O. du 30.03.1993 modifié par le décret n°96.391 du 10 mai 1996- J.O.
du 12.05.1996
- (13) **Décret n° 95.1027 du 18 septembre 1995**
J.O. du 19.09.1995.
- (14) **OPPELT E.T.**
Incineration of hazardous waste.
A critical review JAPCA, vol. 37, n°5, 1987.
- (15) **WOOD J.A., PORTER M.L.**
Hazardous pollutants in class landfills.
J. of Air Poll. Cont. Ass., vol. 37, n°5, 1987.
- (16) **HODGSON A.T., GARBESI K., SEXTRD R.G., DAISEY J.M.**
Soil gas contamination and entry of VOCs into a house near a landfill.
J. of Air and W. Mas. Ass., vol. 42, n°3, 1992.
- (17) **Pollutions de l'air. Surveillez l'émission en continu.**
Mesures- 23 février 1987.
- (18) **Faire la chasse aux COV**
Energie plus, n°123, juillet 1993.
- (19) **BRUN J.**
Different process for VOC's emissions control by stationary sources.
Poll.Atmos., juil-sept 1989.
- (20) **MORGESTER J.J., FRISK D. L., ZIMMERMAN G.L., VINCENT R.C. and JORDAN G.H.**
Flange technology is adequate to meet a no-leak requirement with only a marginally increased maintenance effort.
CEP, august 1979

- (21) **CLAYTON R., FREEBERG and AARNI C.W.**
Estimating emissions is critical in obtaining construction permits. Current inspection and maintenance programs provide data that expedite this process.
CEP, june 1982
- (22) **JAMES E. and LEEMANN**
Waste minimisation in the petroleum industry.
JAPCA, page 814-823, vol. 38, n°6, june 1988
- (23) **DUESO Nadine**
COV : Procédés d'incinération thermique et catalytique.
Energie plus, page 15-21, n°134, juillet-août1994.
- (24) **FROELICH D.**
Problématique de la valorisation des véhicules hors d'usage : les solutions développées par Renault et ses partenaires
Thèse d'habilitation à diriger les recherches, Université de Haute-Alsace, juin 1996.
- (25) **LANOIR D.**
Thèse de l'université de haute Alsace, juillet1994.
- (26) **AINF**
Compte rendu de mesures effectuées aux rejets à l'atmosphère d'un four à clincker.
janvier - mars 1995

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail présenté par ce mémoire s'inscrit dans le cadre du problème de la pollution photooxydante. A l'heure actuelle ce problème nous préoccupe beaucoup et focalise l'attention du monde entier depuis déjà une dizaine d'années. Les composés organiques volatils interagissent, sous l'influence des rayons ultraviolets, avec les oxydes d'azote et forment ainsi les oxydants photochimiques.

La réduction des COV et des NOx est l'une des priorités de la décennie. Elle exige tout d'abord leur détection et leur analyse selon les diverses origines. Dans cet objectif, nos travaux de recherches sont consacrés aux COV d'origine industrielle. Les nombreuses recommandations de grands pouvoirs publics et des scientifiques nous suscitent non seulement à l'analyse globale des COV mais d'une façon plus urgente leur spécification et leur quantification.

Les techniques de prélèvements de COV déjà existantes ont été adaptées à nos mesures à l'émission. L'analyse par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse mobile a contribué à la réalisation des campagnes de mesures et à l'obtention des résultats directement sur sites. Des améliorations sont toutefois souhaitables dans la séparation chromatographique de tous les composés organiques en une seule fois, avec une seule colonne capillaire. Ceci constituera certainement un grand pas dans la perfection des résultats d'analyse des hydrocarbures, car jusqu'à maintenant il n'existe pas de colonne capillaire permettant la séparation de l'ensemble de ces composés en une seule fois.

Dans la première partie, les études effectuées ont pour but la détermination des seuils de détection du spectromètre mobile. Pour cela, plusieurs familles ont été étudiées telles que les aromatiques, les alcanes, les alcènes, et les polaires. La limite de détection est de l'ordre du ng pour la plupart d'entre elles. Nous avons ensuite testé les capacités et les performances du spectromètre ainsi que son fonctionnement sur sites sans affecter la qualité des résultats d'analyse. Nous avons pu constater que le temps de stabilisation de divers paramètres est réduit par rapport à un spectromètre de paillasse. Un compromis entre le temps d'analyse et la résolution chromatographique a été établi.

Dans la deuxième partie, nous avons mis au point une méthode de quantification de COV d'origine industrielle par mesures directes aux sources d'émissions. Les diverses étapes ont été examinées avec rigueur pour assurer la crédibilité des résultats obtenus. Nous avons d'abord étudié l'échantillonnage, la séparation, l'analyse et la quantification des composés organiques volatils au laboratoire. Puis ces étapes ont été ensuite validées sur le terrain lors de diverses campagnes de mesures de polluants industriels que nous avons organisées. A l'issue de cette partie, une méthodologie complète de travail a été mise au point et adoptée. Elle sera utilisée dans les prochaines campagnes de mesures sur sites.

Dans cette même partie, nos travaux ont consisté à mettre au point des lois reliant les coefficients de réponse (K) de divers composés organiques. Des étalonnages de plusieurs familles ont été réalisés permettant de déduire ceux des composés de structure voisine. Pour les composés aromatiques, l'étude des coefficients de réponse a permis de dégager une loi reliant le coefficient de réponse du toluène à celui des composés de la chaîne alkyle comportant un nombre de carbone plus élevé. Un travail similaire pour les alcanes, les alcènes et d'autres familles pourrait être envisageable.

La dernière partie de ce travail constitue une banque de données importante concernant les COV analysés. Nous avons décrit les diverses campagnes de mesures de polluants atmosphériques et les procédés industriels de chacune des usines étudiées. Nous avons pu établir des corrélations entre les émissions spécifiques de COV et les émissions mesurées en continu, avec le process et la production de chaque industrie. Parmi les composés souvent identifiés dans les rejets industriels, nous avons rencontré une partie non négligeable d'aromatiques. Ces composés aromatiques ont une réactivité troposphérique importante. Par exemple, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les triméthylbenzènes ont une réactivité considérable et interviennent dans la formation des polluants secondaires tel que l'ozone. L'amélioration et le perfectionnement de la corrélation entre les mesures spécifiques et globales pourront faire l'objet d'une étude plus approfondie.

Enfin, les études réalisées dans ce travail conduisent à l'obtention des émissions horaires de COV se rapprochant le plus possible de la réalité, et permettent de fournir des données d'entrée servant à la modélisation de la pollution photooxydante, activité en plein développement dans notre équipe.

ANNEXE I :

ARRETE MINISTERIEL DU

1^{ER} MARS 1993

Art. 5. - Sont transférés les provisions pour charges, dépôts et cautionnements reçus, avances et acomptes reçus sur prestations, provisions pour congés payés et primes (dettes liées au transfert du personnel conformément à l'article 16 du décret susvisé), ainsi que les produits constatés d'avance, correspondant à l'activité de l'Ineris.

Sont également transférés les postes de passif relatifs aux opérations réalisées avec la Communauté économique européenne (C.E.E.) et la Communauté européenne du charbon et de l'acier (C.E.C.A.).

Le montant du passif comprend le capital restant dû au titre de deux emprunts contractés par Charbonnages de France auprès de la société de développement régional de Picardie.

Par dérogation aux dispositions du quatrième alinéa de l'article 1^{er} ci-dessus, le transfert des deux emprunts susvisés interviendra le 1^{er} janvier 1992 pour un montant de 8 889 791 F.

Art. 6. - L'Ineris s'acquittera de ses obligations vis-à-vis de Charbonnages de France par versement en 1993 avec date de valeur au 1^{er} janvier 1992 et application du taux moyen mensuel du marché monétaire pour la période courue à compter du 1^{er} janvier 1992 :

a) D'un montant de 39 529 066,39 F au titre des opérations à court terme relatives à l'activité transférée et réalisées en 1991 par Charbonnages de France.

b) Du montant des versements effectués en 1991 en intérêt et capital par Charbonnages de France au titre des emprunts auprès de la société de développement régional de Picardie visés à l'article 5, soit 1 416 098,45 F.

c) Du montant des intérêts appliqués en 1991 à Charbonnages de France sur le compte n° 0 000 004 171 ouvert auprès de la banque dosueuz visé à l'article 6 ci-dessus, soit 4 791 615 F,

soit un montant total de 45 736 779,84 F.

Art. 7. - Le présent arrêté prend effet à compter du 1^{er} janvier 1991.

Art. 8. - Le directeur du Trésor, le directeur du budget, le directeur du gaz, de l'électricité et du charbon et le directeur de la prévention des pollutions et des risques sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 23 février 1993.

Le ministre de l'environnement,

Pour le ministre et par délégation :

Le directeur de la prévention des pollutions et des risques, délégué aux risques majeurs,

H. LEGRAND

Le ministre de l'économie et des finances,

MICHEL SAPIN

Le ministre de l'industrie et du commerce extérieur,

Pour le ministre et par délégation :

Par empêchement du directeur général de l'énergie et des matières premières :

Le directeur du gaz,

de l'électricité et du charbon,

D. MAILLARD

Le ministre du budget,

Pour le ministre et par délégation :

Par empêchement du directeur du budget :

Le sous-directeur,

J.-P. LABOUREIX

Arrêté du 19 mars 1993 modifiant l'arrêté du 27 février 1984 modifié portant réorganisation des services d'annonce des crues

NOR : ENVX320152A

Le ministre de l'environnement et le ministre de l'équipement, du logement et des transports,

Vu le décret n° 92-396 du 16 avril 1992 relatif aux attributions du ministre de l'environnement ;

Vu le décret n° 87-154 du 27 février 1987 relatif à la coordination interministérielle et à l'organisation de l'administration dans le domaine de l'eau ;

Vu le décret n° 91-1139 du 4 novembre 1991 relatif à l'organisation et aux missions des directions régionales de l'environnement ;

Vu l'arrêté du 27 février 1984 portant réorganisation de l'annonce des crues et de la transmission des avis de crues ;

Vu l'arrêté du 27 février 1984 portant réorganisation des services d'annonce des crues, modifié par l'arrêté du 24 septembre 1986 ;

Vu l'arrêté du 7 mai 1992 fixant la liste et la composition des délégations de bassin et des services hydrologiques centralisateurs transférés aux directions régionales de l'environnement ;

Sur proposition du directeur de l'eau du ministère de l'environnement et du directeur du personnel et des services du ministère de l'équipement, du logement et des transports,

Arrêtent :

Art. 1^{er}. - Au sein du Bassin Adour-Garonne créé en application de la loi du 16 décembre 1964, la liste des services d'annonces des crues ainsi que de leurs compétences géographiques mentionnée à l'article 1^{er} de l'arrêté du 24 septembre 1986 portant réorganisation des services d'annonce des crues est remplacée par la liste ci-annexée (1).

Art. 2. - Le directeur de l'eau du ministère de l'environnement et le directeur du personnel et des services du ministère de l'équipement, du logement et des transports sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 19 mars 1993.

Le ministre de l'environnement,

SÉGOLÈNE ROYAL

Le ministre de l'équipement, du logement et des transports,

JEAN-LOUIS BIANCO

(1) L'annexe sera publiée au *Bulletin officiel* du ministère de l'équipement, du logement et des transports.

Arrêté du 1^{er} mars 1993 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation

NOR : ENV9320125A

Le ministre de l'environnement,

Vu la directive du conseil du 15 juin 1975 concernant l'élimination des huiles usagées (C.E.E. n° 75-439), modifiée par la directive du conseil du 22 décembre 1986 (C.E.E. n° 87-101) ;

Vu la directive du conseil du 16 juin 1975 concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres (C.E.E. n° 75-440) ;

Vu la directive du conseil du 15 juillet 1975 relative aux déchets (C.E.E. n° 75-442), modifiée par la directive du conseil du 18 mars 1991 (C.E.E. n° 91-156) ;

Vu la directive du conseil du 8 décembre 1975 concernant la qualité des eaux de baignade (C.E.E. n° 76-160) ;

Vu la directive du conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté (C.E.E. n° 76-464) ;

Vu la directive du conseil du 20 février 1978 relative aux déchets provenant de l'industrie du dioxyde de titane (C.E.E. n° 78-176) ;

Vu la directive du conseil du 20 mars 1978 relative aux déchets toxiques et dangereux (C.E.E. n° 78-319) ;

Vu la directive du conseil du 18 juillet 1978 concernant la qualité des eaux douces ayant besoin d'être protégées ou améliorées pour être aptes à la vie des poissons (C.E.E. n° 78-659) ;

Vu la directive du conseil du 30 octobre 1979 relative à la qualité requise des eaux conchylicoles (C.E.E. n° 79-923) ;

Vu la directive du conseil du 17 décembre 1979 concernant la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses (C.E.E. n° 80-68) ;

Vu la directive du conseil du 15 juillet 1980 concernant des valeurs limites et des valeurs guides de qualité atmosphérique pour l'anhydride sulfureux et les particules en suspension (C.E.E. n° 80-779) ;

Vu la directive du conseil du 22 mars 1982 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure du secteur de l'électrolyse des chlorures alcalins (C.E.E. n° 82-176) ;

Vu la directive du conseil du 3 décembre 1982 relative aux modalités de surveillance et de contrôle des milieux concernés par les rejets provenant de l'industrie du dioxyde de titane (C.E.E. n° 82-883) ;

Vu la directive du conseil du 3 décembre 1982 concernant une valeur limite pour le plomb contenu dans l'atmosphère (C.E.E. n° 82-884) ;

Vu la directive du conseil du 26 septembre 1983 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de cadmium (C.E.E. n° 83-513) ;

Vu la directive du conseil du 8 mars 1984 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de mercure des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins (C.E.E. n° 84-156) ;

Vu la directive du conseil du 28 juin 1984 relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles (C.E.E. n° 84-360), et les notes techniques prises en application de son article 12 ;

Vu la directive du conseil du 9 octobre 1984 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets d'hexachlorocyclohexane (C.E.E. n° 84-491) ;

Vu la directive du conseil du 7 mars 1985 concernant les normes de qualité de l'air pour le dioxyde d'azote (C.E.E. n° 85-203) ;

Vu la directive du conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement, et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture (C.E.E. n° 86-278) ;

Vu la directive du conseil du 12 juin 1986 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de l'annexe de la directive (C.E.E.) n° 76-464 (C.E.E. n° 86-280) ;

Vu la directive du conseil du 19 mars 1987 concernant la prévention et la réduction de la pollution de l'environnement par l'amianté (C.E.E. n° 87-217) ;

Vu la directive du conseil du 16 juin 1988 modifiant l'annexe II de la directive (C.E.E.) n° 86-280 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de la directive (C.E.E.) n° 76-464 (C.E.E. n° 88-347) ;

Vu la directive du conseil du 27 juillet 1990 modifiant l'annexe II de la directive (C.E.E.) n° 86-280 concernant les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les rejets de certaines substances dangereuses relevant de la liste I de la directive (C.E.E.) n° 76-464 (C.E.E. n° 90-415) ;

Vu la directive du conseil du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines résiduaires (C.E.E. n° 91-271) ;

Vu la directive du conseil du 12 décembre 1991 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir des sources agricoles (C.E.E. n° 91-676) ;

Vu la directive du conseil du 15 décembre 1992 fixant les modalités d'harmonisation des programmes de réduction, en vue de sa suppression, de la pollution provoquée par les déchets de l'industrie du dioxyde de titane (C.E.E. n° 92-112) ;

Vu la convention relative à la protection du Rhin contre la pollution chimique, signée à Bonn le 3 décembre 1976 ;

Vu la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance, signée à Genève le 13 novembre 1979, et ses protocoles ;

Vu la convention de Vienne pour la protection de la couche d'ozone, signée le 22 mars 1985 et son protocole additionnel, dit protocole de Montréal, relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone, adopté le 16 septembre 1987 ;

Vu les conventions de Paris et d'Oslo, fusionnées le 22 septembre 1992 en la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est, et les recommandations et autres accords adoptés en leur application ;

Vu la loi n° 61-842 du 2 août 1961 relative à la lutte contre les pollutions atmosphériques et les odeurs ;

Vu la loi n° 75-663 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux ;

Vu la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 modifiée relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, et notamment son article 7 ;

Vu la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau ;

Vu la loi n° 92-646 du 13 juillet 1992 relative à l'élimination des déchets ainsi qu'aux installations classées pour la protection de l'environnement ;

Vu la loi n° 93-24 du 8 janvier 1993 sur la protection et la mise en valeur des paysages et modifiant certaines dispositions législatives en matière d'enquêtes publiques ;

Vu le décret n° 77-974 du 19 août 1977 pris pour l'application de l'article 8 de la loi n° 75-663 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux ;

Vu le décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié pris pour l'application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées et du titre I^{er} de la loi n° 64-1245 du 16 décembre 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution ;

Vu le décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine ;

Vu le décret n° 74-415 du 13 mai 1974 modifié relatif au contrôle des émissions polluantes dans l'atmosphère et à certaines utilisations de l'énergie ;

Vu le décret n° 91-1283 du 19 décembre 1991 relatif aux objectifs de qualité assignés aux cours d'eau, sections de cours d'eau, canaux, lacs ou étangs et aux eaux de la mer dans les limites territoriales ;

Vu le décret n° 92-1041 du 24 septembre 1992 portant application de l'article 9 (1^{er}) de la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau et relatif à la limitation ou à la suppression provisoire des usages de l'eau ;

Vu le décret n° 92-1042 du 24 septembre 1992 portant application de l'article 5 de la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau et relatif aux schémas d'aménagement et de gestion des eaux ;

Vu l'avis du Conseil supérieur des installations classées,

Arrêté :

Art. 1^{er}. - Le présent arrêté fixe les prescriptions applicables aux rejets des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, à l'exclusion :

- des installations de combustion visées par l'arrêté du 20 juin 1975 modifié et par l'arrêté du 27 juin 1990, et qui ne se trouvent pas sur le site d'une raffinerie de produits pétroliers ;
- des carrières ;

- des cimenteries ;
- des papeteries ;
- des verreries et cristalleries ;
- des installations de traitement (incinération, compostage...), stockage ou transit de résidus urbains ou de déchets industriels ;
- des établissements d'élevage ;
- des installations d'incinération de cadavres d'animaux de compagnie visées par l'arrêté du 4 mai 1992 ;
- des installations de traitement de surface.

Les modalités d'application du présent arrêté sont précisées au chapitre IX, articles 67 à 74 inclus, ci-après.

Les dispositions particulières des arrêtés relatifs à des catégories d'installations spécifiques entrant dans le champ d'application du présent arrêté, restent applicables à ces catégories d'installations lorsqu'elles ne sont pas contraires aux dispositions ci-après.

CHAPITRE I^{er}

Dispositions générales

Art. 2. - Les installations doivent être conçues de manière à limiter les émissions de polluants dans l'environnement, notamment par la mise en œuvre de technologies propres, le développement de techniques de valorisation, la collecte sélective et le traitement des effluents et déchets en fonction de leurs caractéristiques, et la réduction des quantités rejetées.

Les prescriptions du présent arrêté qui ne présentent pas un caractère précis en raison de leur généralité, ou qui n'imposent pas de valeurs limites, sont précisées dans l'arrêté d'autorisation. A défaut de telles précisions, l'exploitant est tenu de respecter les engagements et valeurs annoncés dans le dossier de demande d'autorisation dès lors qu'ils ne sont pas contraires aux dispositions du présent arrêté.

Art. 3. - Les consignes d'exploitation de l'ensemble des installations doivent comporter explicitement les contrôles à effectuer en marche normale et à la suite d'un arrêt pour travaux de modification ou d'entretien de façon à permettre en toutes circonstances le respect des dispositions du présent arrêté.

Art. 4. - Sans préjudice des règlements d'urbanisme, les dispositions nécessaires pour prévenir les envois de poussières et matières diverses doivent être prises :

- les voies de circulation et aires de stationnement des véhicules doivent être aménagées (formes de pente, revêtement, etc.) et convenablement nettoyées ;
- les véhicules sortant de l'installation ne doivent pas entraîner de dépôt de poussière ou de boue sur les voies de circulation. Pour cela, des dispositions telles que le lavage des roues des véhicules doivent être prévues en cas de besoin ;
- les surfaces où cela est possible doivent être engazonnées ;
- des écrans de végétation doivent être prévus.

Des dispositions équivalentes peuvent être prises en lieu et place de celles-ci.

Les poussières, gaz polluants ou odeurs doivent, dans la mesure du possible, être captés à la source et canalisés. Sans préjudice des règles relatives à l'hygiène et à la sécurité des travailleurs, les rejets doivent être conformes aux dispositions du présent arrêté.

Les stockages de produits pulvérulents doivent être confinés (réceptacles, silos, bâtiments fermés) et les installations de manipulation, transvasement, transport de produits pulvérulents doivent être munies de dispositifs de capotage et d'aspiration permettant de réduire les envois de poussières. Si nécessaire, les dispositifs d'aspiration sont raccordés à une installation de dépoussiérage en vue de respecter les dispositions du présent arrêté. Les équipements et aménagements correspondants doivent par ailleurs satisfaire la prévention des risques d'incendie et d'explosion (événements pour les tours de séchage, les dépoussiéreurs, etc.).

Le stockage des autres produits en vrac doit être réalisé dans la mesure du possible dans des espaces fermés. A défaut, des dispositions particulières tant au niveau de la conception et de la construction (implantation en fonction du vent, etc.) que de l'exploitation doivent être mises en œuvre.

Lorsque les stockages se font à l'air libre, il peut être nécessaire de prévoir l'humidification du stockage ou la pulvérisation d'additifs pour limiter les envois par temps sec.

Les canalisations de transport de fluides dangereux ou insalubres et de collecte d'effluents pollués ou susceptibles de l'être doivent être étanches et résister à l'action physique et chimique des produits qu'elles sont susceptibles de contenir. Elles doivent être convenablement entretenues et faire l'objet d'examen périodiques appropriés permettant de s'assurer de leur bon état. Sauf exception motivée par des raisons de sécurité ou d'hygiène, les canalisations de transport de fluides dangereux à l'intérieur de l'établissement doivent être aériennes.

Les différentes canalisations seront repérées conformément aux règles en vigueur.

Un schéma de tous les réseaux et un plan des égouts doivent être établis par l'exploitant, régulièrement mis à jour, notamment après chaque modification notable, et datés.

A l'exception des cas accidentels ou la sécurité des personnes ou des installations serait compromise, il est interdit d'établir des liaisons directes entre les réseaux de collecte des effluents devant subir un traitement, ou être détruits, et le milieu récepteur.

Art. 5. - L'établissement doit disposer de réserves suffisantes de produits ou matières consommables utilisés de manière courante ou occasionnelle pour assurer la protection de l'environnement tels que manches de filtre, produits de neutralisation, liquides inhibiteurs, produits absorbants, etc.

Intégration dans le paysage

Art. 6. - L'exploitant précise les dispositions prises pour satisfaire à l'esthétique du site et tient régulièrement à jour un schéma d'aménagement.

L'ensemble du site doit être maintenu propre et les bâtiments et installations entretenus en permanence.

Les abords de l'établissement, placés sous le contrôle de l'exploitant, sont aménagés et maintenus en bon état de propreté (peinture, etc.). Notamment, les émissaires de rejet et leur périphérie sont l'objet d'un soin particulier (plantations, engazonnement, etc.).

CHAPITRE II

Prévention des accidents et des pollutions accidentelles, y compris par les eaux pluviales et lors des prélèvements

Art. 7. - L'exploitant doit prendre toutes les dispositions nécessaires dans la conception, la construction et l'exploitation des installations pour limiter les risques de pollution accidentelle de l'air, des eaux ou des sols.

Rejets à l'atmosphère

Art. 8. - Des appareils de détection adaptés, complétés de dispositifs, visibles de jour comme de nuit, indiquant la direction du vent, doivent être mis en place à proximité des installations susceptibles d'émettre à l'atmosphère des substances dangereuses en cas de dysfonctionnement.

Eaux pluviales

Art. 9. - Lorsque le ruissellement des eaux pluviales sur des toitures, aires de stockage, voies de circulation, aires de stationnement et autres surfaces imperméables est susceptible de présenter un risque particulier d'entraînement de pollution par lessivage des toitures, sols, aires de stockage, etc., ou si le milieu naturel est particulièrement sensible, un réseau de collecte des eaux pluviales doit être aménagé et raccordé à un (ou plusieurs) bassin(s) de confinement capable(s) de recueillir le premier flot des eaux pluviales.

Les eaux ainsi collectées ne peuvent être rejetées au milieu récepteur qu'après contrôle de leur qualité et, si besoin, traitement approprié. Leur rejet doit être étalé dans le temps en tant que de besoin en vue de respecter les valeurs limites en concentration fixées par le présent arrêté.

Stockages

Art. 10. - Tout stockage d'un liquide susceptible de créer une pollution des eaux ou des sols doit être associé à une capacité de rétention dont le volume doit être au moins égal à la plus grande des deux valeurs suivantes :

- 100 p. 100 de la capacité du plus grand réservoir ;
- 50 p. 100 de la capacité des réservoirs associés.

Cette disposition n'est pas applicable aux bassins de traitement des eaux résiduaires.

Pour le stockage de récipients de capacité unitaire inférieure ou égale à 200 litres, la capacité de rétention doit être au moins égale à :

- dans le cas de liquides inflammables, à l'exception des lubrifiants, 50 p. 100 de la capacité totale des fûts ;
- dans les autres cas, 20 p. 100 de la capacité totale des fûts, sans être inférieure à 600 litres ou à la capacité totale lorsque celle-ci est inférieure à 600 litres.

La capacité de rétention doit être étanche aux produits qu'elle pourrait contenir et résister à l'action physique et chimique des fluides. Il en est de même pour son dispositif d'obturation qui doit être maintenu fermé.

L'étanchéité du (ou des) réservoir(s) associé(s) doit pouvoir être contrôlée à tout moment.

Les produits récupérés en cas d'accident ne peuvent être rejetés que dans des conditions conformes au présent arrêté ou doivent être éliminés comme les déchets.

Les réservoirs ou récipients contenant des produits incompatibles ne doivent pas être associés à une même rétention.

Le stockage des liquides inflammables ainsi que des autres produits toxiques, corrosifs ou dangereux pour l'environnement n'est autorisé sous le niveau du sol que dans des réservoirs en fosse maçonnée, ou assimilés, et pour les liquides inflammables, dans les conditions énoncées ci-dessus.

Les aires de chargement et de déchargement de véhicules citernes doivent être étanches et reliées à des rétentions dimensionnées selon les mêmes règles.

Le transport des produits à l'intérieur de l'établissement doit être effectué avec les précautions nécessaires pour éviter le renversement accidentel des emballages (arrimage des fûts...).

Le stockage et la manipulation de produits dangereux ou polluants, solides ou liquides (ou liquéfiés), doivent être effectués sur des aires étanches et aménagées pour la récupération des fuites éventuelles.

Les stockages des déchets susceptibles de contenir des produits polluants doivent être réalisés sur des aires étanches et aménagées pour la récupération des eaux de ruissellement.

Art. 11. - L'exploitant doit avoir à sa disposition des documents lui permettant de connaître la nature et les risques des produits dangereux présents dans l'installation ; les fiches de données de sécurité prévues dans le code du travail permettent de satisfaire à cette obligation.

A l'intérieur de l'établissement, les fûts, réservoirs et autres emballages doivent porter en caractères très lisibles le nom des produits et les symboles de danger conformément, s'il y a lieu, à la réglementation relative à l'étiquetage des substances et préparations chimiques dangereuses.

Bassin de confinement

Art. 12. - Les installations comportant des stockages de produits très toxiques ou de produits toxiques particuliers en quantité supérieure à 20 tonnes, de substances visées à l'annexe II en quantité supérieure à 200 tonnes, ou de produits agropharmaceutiques en quantité supérieure à 500 tonnes doivent être équipées d'un bassin de confinement.

Ce bassin doit pouvoir recueillir l'ensemble des eaux susceptibles d'être polluées lors d'un accident ou d'un incendie, y compris les eaux utilisées pour l'extinction.

Le volume de ce bassin est déterminé au vu de l'étude de dangers. En l'absence d'éléments justificatifs, une valeur forfaitaire au moins égale à 5 mètres cubes par tonne de produits visés au premier alinéa et susceptibles d'être stockés dans un même emplacement est retenue.

Les organes de commande nécessaires à la mise en service de ce bassin doivent pouvoir être actionnés en toutes circonstances, localement et à partir d'un poste de commande.

Art. 13. - En complément des dispositions prévues à l'article 4 du présent arrêté, les effluents aqueux rejetés par les installations ne doivent pas être susceptibles de dégrader les réseaux d'égouts ou de dégager des produits toxiques ou inflammables dans ces égouts, éventuellement par mélange avec d'autres effluents. Ces effluents ne doivent pas contenir de substances de nature à gêner le bon fonctionnement des ouvrages de traitement.

Les collecteurs véhiculant des eaux polluées par des liquides inflammables, ou susceptibles de l'être, doivent être équipés d'une protection efficace contre le danger de propagation de flammes.

Les réseaux de collecte des effluents doivent séparer les eaux pluviales (et les eaux non polluées s'il y en a) et les diverses catégories d'eaux polluées. Le plan des réseaux de collecte des effluents prévu à l'article 4 doit faire apparaître les secteurs collectés, les points de branchement, regards, avaloirs, postes de relevage, postes de mesure, vannes manuelles et automatiques... Il est tenu à la disposition de l'inspection des installations classées ainsi que des services d'incendie et de secours.

Prélèvements et consommation d'eau

Art. 14. - L'exploitant doit prendre toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation des installations pour limiter la consommation d'eau. Notamment la réfrigération en circuit ouvert est interdite, sauf autorisation explicite par l'arrêté préfectoral.

L'arrêté d'autorisation de l'installation fixe si nécessaire plusieurs niveaux de prélèvements (quantités maximales instantanées et journalières) dans les nappes d'eau, les cours d'eau et les lacs, notamment afin de répondre aux exigences du décret du 24 septembre 1992 relatif à la limitation ou à la suspension provisoire des usages de l'eau. Cette limitation ne s'applique pas au réseau incendie.

Ces quantités maximales doivent être compatibles avec le schéma d'aménagement et de gestion des eaux.

Art. 15. - Les installations de prélèvement d'eau doivent être munies d'un dispositif de mesure totalisateur. Ce dispositif doit être relevé journalièrement si le débit prélevé est susceptible de dépasser 100 mètres cube par jour, hebdomadairement si ce débit est inférieur. Ces résultats doivent être portés sur un registre éventuellement informatisé.

Art. 16. - L'arrêté d'autorisation fixe, en tant que de besoin, les dispositions à prendre pour la réalisation et l'entretien des ouvrages de prélèvement.

En cas de raccordement sur un réseau public ou sur un forage en nappe, l'ouvrage doit être équipé d'un clapet anti-retour ou de tout autre dispositif équivalent.

Les ouvrages de prélèvement dans les cours d'eau ne doivent pas gêner la libre circulation des eaux. Ces ouvrages ne doivent pas gêner la remontée des poissons migrateurs dans les cours d'eau où cette remontée est possible ou prévue à terme par les schémas d'aménagement et de gestion des eaux ou les schémas piscicoles.

Art. 17. - Lors de la réalisation de forages en nappe, toutes dispositions doivent être prises pour éviter de mettre en communication des nappes d'eau distinctes, sauf autorisation explicite dans l'arrêté d'autorisation, et pour prévenir toute introduction de pollution de surface, notamment par un aménagement approprié vis-à-vis des installations de stockage ou d'utilisation de substances dangereuses.

En cas de cessation d'utilisation d'un forage, l'exploitant doit prendre les mesures appropriées pour l'obturation ou le comblement de cet ouvrage afin d'éviter la pollution des nappes d'eau souterraines.

La réalisation de tout nouveau forage ou la mise hors service d'un forage doit être portée à la connaissance de l'inspection des installations classées.

CHAPITRE III

Traitement des effluents

Art. 18. - Les installations de traitement, lorsqu'elles sont nécessaires au respect des valeurs limites imposées au rejet, doivent être conçues de manière à faire face aux variations de débit, de température ou de composition des effluents à traiter en particulier à l'occasion du démarrage ou de l'arrêt des installations.

Les procédés de traitement non susceptibles de conduire à un transfert de pollution doivent être privilégiés pour l'épuration des effluents.

Les installations de traitement doivent être correctement entretenues. Les principaux paramètres permettant de s'assurer de leur bonne marche doivent être mesurés périodiquement et si besoin en continu avec asservissement à une alarme. Les résultats de ces mesures doivent être portés sur un registre éventuellement informatisé et tenus à la disposition de l'inspection des installations classées.

Art. 19. - Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction. Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou arrêtant si besoin les fabrications concernées.

Art. 20. - Les dispositions nécessaires doivent être prises pour limiter les odeurs provenant du traitement des effluents. Lorsqu'il y a des sources potentielles d'odeurs de grande surface (bassins de stockage, de traitement...) difficiles à confiner, elles doivent être implantées de manière à limiter la gêne pour le voisinage (éloignement...).

Les dispositions nécessaires doivent être prises pour éviter en toute circonstance, à l'exception des procédés de traitement anaérobie, l'apparition de conditions anaérobies dans les bassins de stockage ou de traitement, ou dans les canaux à ciel ouvert. Les bassins, canaux, stockage et traitement des boues, susceptibles d'émettre des odeurs doivent être couverts autant que possible et si besoin ventilés.

CHAPITRE IV

Valeurs limites de rejet

Généralités

Art. 21. - Les valeurs limites de rejet sont fixées dans l'arrêté d'autorisation sur la base de l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, et des caractéristiques particulières de l'environnement. Des valeurs limites doivent être fixées pour le débit des effluents, pour les flux (débit massique et spécifique) et pour les concentrations des polluants principaux conformément aux dispositions du présent arrêté.

Les valeurs limites ne doivent pas dépasser les valeurs fixées par le présent arrêté. Les méthodes de prélèvement, mesure et analyse, de référence en vigueur à la date de l'arrêté sont indiquées en annexe I (a). Les prélèvements, mesures ou analyses sont, dans la mesure du possible, réalisés au plus près du point de rejet dans le milieu récepteur. Toutefois, pour les effluents susceptibles de s'évaporer, ils seront réalisés le plus en amont possible.

Pour les polluants ne faisant l'objet d'aucune méthode de référence, la procédure retenue, pour le prélèvement notamment, doit permettre une représentation statistique de l'évolution du paramètre.

Pour les effluents aqueux et sauf dispositions contraires, les valeurs limites s'imposent à des prélèvements, mesures ou analyses moyens réalisés sur vingt-quatre heures.

Pour les effluents gazeux, les valeurs limites s'imposent à des prélèvements, mesures ou analyses moyens réalisés sur une durée qui est fonction des caractéristiques de l'appareil et du polluant et voisine d'une demi-heure.

Lorsque la valeur limite est exprimée en flux spécifique, ce flux est calculé, sauf dispositions contraires, à partir d'une production journalière.

10 p. 100 des résultats de ces mesures peuvent dépasser les valeurs limites prescrites, sans toutefois dépasser le double de ces valeurs. Dans le cas de mesures en permanence, ces 10 p. 100 sont comptés sur une base mensuelle pour les effluents aqueux et sur une base de vingt-quatre heures pour les effluents gazeux.

Dans le cas de prélèvements instantanés, aucune valeur ne doit dépasser le double de la valeur limite prescrite.

Sauf autorisation explicite, la dilution des effluents est interdite. En aucun cas elle ne doit constituer un moyen de respecter les valeurs limites fixées par le présent arrêté.

L'arrêté d'autorisation précise le milieu dans lequel le rejet est autorisé ainsi que les conditions de rejet. Lorsque le rejet s'effectue dans un cours d'eau, il sera précisé le nom de la rivière ou du cours d'eau, ainsi que le point kilométrique de rejet.

Art. 22. - Les valeurs limites de rejet d'eau doivent être compatibles avec les objectifs de qualité du milieu récepteur, les orientations du schéma d'aménagement et de gestion des eaux et la vocation piscicole du milieu.

Dans ce but, l'arrêté d'autorisation fixe plusieurs niveaux de valeurs limites selon le débit du cours d'eau, le taux d'oxygène dissout ou tout autre paramètre significatif ou la saison pendant laquelle s'effectue le rejet.

L'exploitant doit, dans ce cas, disposer des moyens nécessaires pour évaluer le ou les paramètres retenus. Si le stockage des effluents est utilisé pour respecter cette modulation, il conviendra que le dimensionnement de ce stockage prenne en compte les étiages de fréquence au moins quinquennale.

Art. 23. - Dans les zones de protection spéciale et les zones sensibles prévues aux articles 3 et 4 du décret n° 74-415 du 13 mai 1974, modifié par le décret n° 91-1122 du 25 octobre 1991, les installations doivent respecter, en plus des dispositions du présent arrêté, les dispositions propres à chaque zone.

Les valeurs limites d'émission, pour les polluants visés dans les arrêtés créant ces zones, doivent être compatibles avec les valeurs limites de concentration du même polluant dans l'air ambiant fixées par le décret du 25 octobre 1991 cité ci-dessus.

Les dispositions imposées par le présent arrêté, relatives à la limitation des émissions, peuvent être complétées par des mesures d'interdiction de l'usage de certains combustibles, de ralentissement ou d'arrêt de fonctionnement de certains appareils ou équipements, prévues par les arrêtés instaurant des procédures d'alerte conformément à l'article 5 du décret n° 74-415 du 13 mai 1974, modifié par le décret n° 91-1122 du 25 octobre 1991.

Art. 24. - Le débit des effluents gazeux est exprimé en mètres cubes par heure rapportés à des conditions normalisées de température (273 Kelvin) et de pression (101,3 kilopascals) après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs) et les concentrations en polluants sont exprimées en gramme(s) ou milligramme(s) par mètre cube rapporté aux mêmes conditions normalisées.

Pour les installations de séchage, les mesures se font sur gaz humides.

L'arrêté d'autorisation doit préciser la teneur en oxygène des gaz résiduaires, à laquelle sont rapportées les valeurs limites.

Art. 25. - Les rejets directs ou indirects de substances mentionnées à l'annexe II sont interdits dans les eaux souterraines, à l'exception de ceux dus à la réinjection dans leur nappe d'origine d'eaux à usage géothermique, d'eaux d'exhaure des carrières et des mines ou d'eaux pompées lors de certains travaux de génie civil, conformément aux dispositions de l'arrêté ministériel du 10 juillet 1990 modifié.

DISPOSITIONS PARTICULIÈRES

A. - Pollution de l'air

Art. 26. - L'exploitant doit prendre toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation des installations pour réduire la pollution de l'air à la source, notamment en optimisant l'efficacité énergétique.

Il doit tenir à la disposition de l'inspection des installations classées les éléments notamment techniques et économiques explicatifs du choix de la (ou des) source(s) d'énergie retenue(s) et justificatifs de l'efficacité énergétique des installations en place.

A.1. Cas général

Art. 27. - Sous réserve des dispositions particulières à certaines activités prévues par l'article 30 ci-après, les effluents gazeux doivent respecter les valeurs limites suivantes selon le débit massique horaire maximal autorisé :

1. Poussières totales

Si le débit massique horaire est inférieur ou égal à 1 kg/h, la valeur limite est de 100 mg/m³.

Si le débit massique horaire est supérieur à 1 kg/h, la valeur limite est de 50 mg/m³.

2. Monoxyde de carbone

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe, le cas échéant, une valeur limite de rejet pour le monoxyde de carbone.

3. Oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre)

Si le débit massique horaire est supérieur à 25 kg/h, la valeur limite est de 300 mg/m³.

4. Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote)

4.1. Oxydes d'azote hormis le protoxyde d'azote

Si le débit massique horaire est supérieur à 25 kg/h, la valeur limite est de 500 mg/m³.

4.2. Protoxyde d'azote

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe, lorsque l'installation est susceptible d'en émettre, une valeur limite de rejet pour le protoxyde d'azote.

5. Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux du chlore (exprimés en HCl)

Si le débit massique horaire est supérieur à 1 kg/h, la valeur limite est de 50 mg/m³.

6. Fluor et composés inorganiques du fluor (gaz, vésicules et particules) (exprimés en HF)

Si le débit massique horaire est supérieur à 500 g/h, la valeur limite est de 5 mg/m³ pour les composés gazeux et de 5 mg/m³ pour l'ensemble des vésicules et particules.

Dans le cas des unités de fabrication de l'acide phosphorique, du phosphore et d'engrais phosphatés, ces valeurs sont portées à 10 mg/m³.

7. Composés organiques

7.1. Rejet total en composés organiques à l'exclusion du méthane

Si le débit massique horaire total dépasse 2 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de 150 mg/m³.

Dans le cas de l'utilisation d'une technique d'incinération pour l'élimination des composés organiques, la valeur limite est exprimée en carbone total et est ramenée à 50 mg/m³.

7.2. Composés organiques visés à l'annexe III

Si le débit massique horaire total de composés organiques visés à l'annexe III dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de 20 mg/m³.

En cas de mélange de composés à la fois visés et non visés à l'annexe III, la valeur limite de 20 mg/m³ ne s'impose qu'aux composés visés et une valeur de 150 mg/m³ s'impose à l'ensemble des composés visés et non visés.

8. Métaux et composés de métaux

8.1. Rejets de cadmium, mercure et thallium et de leurs composés

Si le débit massique horaire total de cadmium, mercure et thallium, et de leurs composés dépasse 1 g/h, la valeur limite est de 0,2 mg/m³ (exprimée en Cd + Hg + Tl).

8.2. Rejets d'arsenic, sélénium et tellure et de leurs composés, autres que ceux visés à l'alinéa 12.

Si le débit massique horaire total d'arsenic, sélénium et tellure, et de leurs composés dépasse 5 g/h, la valeur limite est de 1 mg/m³ (exprimée en As + Se + Te).

8.3. Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, plomb, vanadium, zinc et de leurs composés, autres que ceux visés à l'alinéa 12.

Si le débit massique horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse (1), nickel, plomb, vanadium, zinc (1) et de leurs composés dépasse 25 g/h, la valeur limite est de 5 mg/m³ (exprimée en Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb + V + Zn).

(1) En cas de fabrication de monoxyde de zinc (ZnO) et de bioxyde de manganèse (MnO₂), la valeur limite pour respectivement le zinc et le manganèse est de 10 mg/m³.

9. Rejets de diverses substances gazeuses

9.1. Phosphine, phosgène

Si le débit massique horaire de phosphine ou de phosgène dépasse 10 g/h, la valeur limite est de 1 mg/m³ pour chaque produit.

9.2. Acide cyanhydrique exprimé en HCN, brome et composés inorganiques gazeux du brome exprimés en HBr, chlore exprimé en HCl, hydrogène sulfuré.

Si le débit massique horaire d'acide cyanhydrique ou de brome et de composés inorganiques gazeux du brome ou de chlore ou d'hydrogène sulfuré dépasse 50 g/h, la valeur limite est de 5 mg/m³ pour chaque produit.

9.3. Ammoniac

Si le débit massique horaire d'ammoniac dépasse 100 g/h, la valeur limite est de 50 mg/m³.

10. Amiante

Si la quantité d'amiante brute mise en œuvre dépasse 100 kg/an, la valeur limite est de 0,1 mg/m³ pour l'amiante et de 0,5 mg/m³ pour les poussières totales.

11. Autres fibres

Si la quantité de fibres, autres que l'amiante, mise en œuvre dépasse 100 kg/an, la valeur limite est de 1 mg/m³ pour les fibres et de 50 mg/m³ pour les poussières totales.

12. Rejets de substances cancérogènes

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe une valeur limite de rejet :

- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV a dépasse 0,5 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV b dépasse 2 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV c dépasse 5 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV d dépasse 25 g/h.

Art. 28. - Dans le cas où une installation rejette le même polluant par divers rejets canalisés, les dispositions de l'article 27 s'appliquent à chaque rejet canalisé dès lors que le flux total de l'ensemble des rejets dépasse le seuil fixé à l'article 27.

Art. 29. - Odeurs. - Le niveau d'une odeur ou concentration d'un mélange odorant est défini conventionnellement comme étant le facteur de dilution qu'il faut appliquer à un effluent pour qu'il ne soit plus ressenti comme odorant par 50 p. 100 des personnes constituant un échantillon de population.

Le débit d'odeur est défini conventionnellement comme étant le produit du débit d'air rejeté, exprimé en mètres cubes/heure, par le facteur de dilution au seuil de perception.

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe le cas échéant le débit d'odeur des gaz émis à l'atmosphère par l'ensemble des sources odorantes canalisées, canalissables et diffusées, à ne pas dépasser.

A.2. Pour certaines activités

Art. 30. - Pour certaines activités, les dispositions des articles 27 et 29 sont modifiées ou complétées conformément aux dispositions suivantes :

1. Cokeries

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Si le débit massique horaire est supérieur à 25 kg/h, la valeur limite est de 500 mg/m³. »

2. Fabrication du dioxyde de titane

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La valeur limite pour les rejets de poussières est de 50 mg/m³ pour les sources principales et de 150 mg/m³ pour les autres sources (sources diffusées). »

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La valeur limite pour les rejets d'oxydes de soufre est de :
 « 10 kg d'équivalent SO₂ par tonne de dioxyde de titane produite pour les unités de digestion et de calcination ;
 « et 500 mg/m³ d'équivalent SO₂ pour les unités de concentration de déchets acides.

« De plus, des dispositifs permettant de supprimer l'émission de vésicules acides doivent être installés et les installations de grillage des sels produits par le traitement des déchets doivent être équipées selon la meilleure technologie disponible en vue de réduire les émissions d'oxydes de soufre. »

3. Fabrication de produits à base d'amiante

Les dispositions des paragraphes 1 et 10 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Quel que soit le débit massique, la valeur limite pour les poussières totales est de 0,5 mg/m³. »

4. Raffineries de produits pétroliers

Pour les raffineries neuves, les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Le rejet total d'oxydes de soufre ne doit pas dépasser le flux journalier correspondant à un rejet au taux moyen de 1 000 mg/m³ (exprimé en SO₂) sur la plate-forme pétrolière, sans préjudice de l'application de l'arrêté ministériel du 27 juin 1990 relatif aux grandes installations de combustion. »

Remarque. - Une raffinerie neuve est un établissement constitué entièrement d'unités neuves.

5. Traitement des gaz soufrés résiduels sur un site pétrochimique, mais à l'extérieur d'une raffinerie de produits pétroliers

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Le taux de conversion doit être d'au moins 99,6 p. 100. »

6. Fabrication et régénération de dioxyde, trioxyde de soufre, acide sulfurique et oléum

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Pour les unités de régénération d'acide sulfurique :

« - si la teneur en SO₂ à l'entrée est supérieure à 8 p. 100, le taux de conversion est d'au moins 99 p. 100 et la valeur limite pour les rejets est 7 kg/tonne ;

« - si la teneur en SO₂ à l'entrée est inférieure à 8 p. 100, le taux de conversion est d'au moins 98 p. 100 et la valeur limite pour les rejets est de 13 kg/tonne ;

« Pour les autres unités :

« - le taux de conversion doit être d'au moins 99,6 p. 100 lorsque la teneur en SO₂ à l'entrée est supérieure à 8 p. 100. La valeur limite pour la moyenne des rejets d'oxydes de soufre et d'acide sulfurique, exprimés en SO₂, est de 2,6 kg/tonne d'acide sulfurique 100 p. 100 produit ou d'équivalent acide 100 p. 100 pour l'oléum ou l'anhydride sulfurique. »

7. Fabrication d'acide nitrique

Les dispositions du paragraphe 4 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La valeur limite pour la moyenne des rejets d'oxydes d'azote, hormis le N₂O, exprimés en HNO₃ est de 1,3 kg/tonne d'acide nitrique 100 p. 100 produite et la valeur limite pour la moyenne des rejets de protoxyde d'azote N₂O est de 7 kg/tonne d'acide nitrique 100 p. 100 produite. »

8. Equarrissages

Le dernier alinéa de l'article 29 est remplacé par l'alinéa suivant :

« Dans le cas des équarrissages, le débit d'odeur ne peut en aucun cas dépasser 1 000 000 m³/h. »

9. Sidérurgie

9.1. Sidérurgie primaire

Agglomération :

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Quel que soit le débit massique horaire, la valeur limite de rejet en poussières doit être simultanément inférieure aux deux valeurs ci-après : 100 mg/m³ et 200 g/tonne d'aggloméré. »

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Quel que soit le débit massique horaire, la valeur limite de rejet en oxydes de soufre doit être inférieure à 750 mg/m³. »

Les dispositions du paragraphe 4 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Quel que soit le débit massique horaire, la valeur limite de rejet en oxydes d'azote doit être inférieure à 750 mg/m³. »

Convertisseurs :

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Pour le gaz primaire, en dehors des phases de récupération des gaz de procédé (moins de 20 p. 100 du flux total émis), la valeur limite de rejet en poussières doit être inférieure à 80 mg/m³. »

9.2. Sidérurgie secondaire

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Quel que soit le débit massique horaire, la valeur limite de rejet en poussières doit être simultanément inférieure aux deux valeurs ci-après : 20 mg/m³ et 150 g/tonne d'acier. »

10. Fabrication d'aluminium par électrolyse

Les dispositions du paragraphe 6 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Les émissions de fluor et de composés fluorés (émissions canalisées et fugitives), sous forme de gaz et de poussières, ne doivent pas dépasser 1 kg de fluor par tonne d'aluminium produite ; en moyenne sur un mois, cette valeur ne doit pas dépasser 850 grammes. »

11. Cubilots de fonte de fonte

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La valeur limite pour les rejets de poussières émises par les cubilots dans les fondenes de fonte, sur un cycle complet de fabrication, est de :

« 500 grammes par tonne de fonte pour les cubilots de capacité inférieure ou égale à 4 tonnes ;

« 350 grammes par tonne de fonte pour les cubilots de capacité supérieure à 4 tonnes, mais inférieure ou égale à 8 tonnes ;

« 200 grammes par tonne de fonte pour les cubilots de capacité supérieure à 8 tonnes. »

12. Fours à cuve de fusion de cuivre électrolytique

Les dispositions du paragraphe 8.3 de l'article 27 sont complétées par les dispositions suivantes :

« Pour les gaz de rejets des fours à cuve, lors de la fusion de cuivre électrolytique, les émissions de cuivre et de ses composés, exprimées en cuivre, ne doivent pas dépasser 10 mg/m³. »

13. Fabrication d'accumulateurs contenant du plomb, du cadmium ou du mercure : récupération du plomb

Les dispositions du paragraphe 8 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La valeur limite pour les rejets de plomb est de 1 mg/m³ pour les rejets de plomb et de 0,05 mg/m³ pour le cadmium et pour le mercure.

« Dans le cas de la récupération de plomb à partir de vieilles batteries, la valeur limite pour les rejets de plomb est de 3 mg/m³. »

14. Polymérisation du chlorure de vinyle (homopolymères et copolymères)

Les dispositions du troisième alinéa du paragraphe 12 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La teneur résiduelle en chlorure de vinyle, avant séchage, ne doit pas dépasser les valeurs suivantes, en moyenne mensuelle :

« PVC en masse 50 mg/kg de polymère

« Homopolymères en suspension 100 mg/kg de polymère

« Copolymères en suspension 400 mg/kg de polymère

« Microsuspension et émulsion :

« Homopolymères 1 200 mg/kg de polymère

« Copolymères 1 500 mg/kg de polymère »

15. Installations de séchage et centrales d'enrobage au bitume de matériaux routiers

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par la disposition suivante :

« Quel que soit le débit massique, la valeur limite pour les rejets de poussières est de 100 mg/m³. »

« Pour les centrales d'enrobage au bitume de matériaux routiers mobiles, ayant bénéficié d'au moins une autorisation temporaire d'exploiter avant l'entrée en application du présent arrêté conformément aux dispositions de l'article 67, cette valeur limite est de 150 mg/m³. »

16. Installations de manipulation, chargement et déchargement de produits pondéreux

Les dispositions du paragraphe 1 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La concentration en poussières de l'air ambiant à plus de 5 mètres de l'installation ou du bâtiment renfermant l'installation ne doit pas dépasser 50 mg/m³. »

17. Installations de combustion non visées par l'arrêté du 20 juin 1975 modifié ni par l'arrêté du 27 juin 1990

Les dispositions du paragraphe 3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Dans le cas d'un combustible liquide, la valeur limite pour les rejets d'oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre) est de 3 400 mg/m³. »

« Dans le cas des fours, l'arrêté préfectoral d'autorisation tient compte de l'éventuelle rétention du soufre par les produits traités. »

« Dans le cas d'installations consommant, simultanément ou séparément, plusieurs combustibles, l'arrêté d'autorisation fixera une valeur limite pour chaque utilisation. Si des combustibles sont consommés simultanément, la valeur limite correspond au combustible auquel s'applique individuellement la plus grande valeur limite. »

Les dispositions du paragraphe 8.3 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Lorsque le combustible utilisé est un combustible liquide, la valeur limite pour les rejets de métaux et composés de métaux est de 20 mg/m³ (exprimée en Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb + V + Zn). »

18. Stockages d'hydrocarbures

Les dispositions du paragraphe 7 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« La concentration moyenne de composés organiques dans les échappements des unités de récupération des vapeurs ne doit pas excéder 35 g/m³. »

« L'arrêté préfectoral d'autorisation fixera, le cas échéant, une valeur limite inférieure tenant compte à la fois de la sensibilité de la zone géographique concernée et de la capacité de stockage. »

B. - Pollution des eaux superficielles

B.1. Cas général

Art. 31. - Débit, température, pH et couleur.

L'arrêté d'autorisation fixe le débit maximal journalier.

Lorsque le débit maximal journalier autorisé dépasse le 1/10 du débit nominal du cours d'eau ou s'il est supérieur à 100 m³/j, l'arrêté d'autorisation fixe également une limite à la moyenne mensuelle du débit journalier ainsi qu'une valeur limite instantanée.

La température des effluents rejetés doit être inférieure à 30 °C et leur pH doit être compris entre 5,5 et 8,5, 9,5 s'il y a neutralisation chimique.

Par ailleurs, la modification de couleur du milieu récepteur, mesurée en un point représentatif de la zone de mélange, ne doit pas dépasser 100 mg Pt/l.

Pour les eaux réceptrices auxquelles s'appliquent les dispositions du décret n° 91-1283 du 19 décembre 1991, les effets du rejet, mesurés dans les mêmes conditions que précédemment, doivent également respecter les dispositions suivantes :

- ne pas entraîner une élévation maximale de température de 1,5 °C pour les eaux salmonicoles, de 3 °C pour les eaux cyprinicoles et de 2 °C pour les eaux conchylicoles ;
- ne pas induire une température supérieure à 21,5 °C pour les eaux salmonicoles, à 28 °C pour les eaux cyprinicoles et à 25 °C pour les eaux destinées à la production d'eau alimentaire ;
- maintenir un pH compris entre 6 et 9 pour les eaux salmonicoles et cyprinicoles et pour les eaux de baignade, compris entre 6,5 et 8,5 pour les eaux destinées à la production d'eau alimentaire, et compris entre 7 et 9 pour les eaux conchylicoles ;
- ne pas entraîner un accroissement supérieur à 30 p. 100 des matières en suspension et une variation supérieure à 10 p. 100 de la salinité pour les eaux conchylicoles.

Art. 32. - Sous réserve des dispositions particulières à certaines activités prévues par l'article 33 ci-après, les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel doivent par ailleurs respecter les valeurs limites suivantes, selon le flux journalier maximal autorisé.

1. Matières en suspension totales (MEST), demandes chimique et biochimique en oxygène (DCO et DBO₅)

Matières en suspension totales :

100 mg/l si le flux journalier maximal autorisé par l'arrêté n'exécède pas 15 kg/j ;

35 mg/l au-delà.

DBO₅ (sur effluent non décanté) :

100 mg/l si le flux journalier maximal autorisé n'exécède pas 30 kg/j ; ce flux est ramené à 15 kg/j pour les eaux réceptrices visées par le décret n° 91-1283 susvisé ;

30 mg/l au-delà.

DCO (sur effluent non décanté) :

300 mg/l si le flux journalier maximal autorisé n'exécède pas 100 kg/j ; ce flux est ramené à 50 kg/j pour les eaux réceptrices visées par le décret n° 91-1283 susvisé ;

125 mg/l au-delà.

Toutefois, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation dans les cas suivants :

- lorsqu'il existe une valeur limite exprimée en flux spécifique de pollution ;
- lorsque la station d'épuration de l'installation a un rendement au moins égal à 95 p. 100 pour la DCO, la DBO₅ et les MEST ;
- lorsque la station d'épuration de l'installation a un rendement au moins égal à 85 p. 100 pour la DCO, sans toutefois que la concentration dépasse 300 mg/l, et à 90 p. 100 pour la DBO₅ et les MEST, sans toutefois que la concentration dépasse 100 mg/l.

2. Azote et phosphore

2.1. Dispositions générales

Azote (azote global comprenant l'azote organique, l'azote ammoniacal, l'azote oxydé) :

30 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 50 kg/j.

Toutefois, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 80 p. 100 pour l'azote pour les installations nouvelles et 70 p. 100 pour les installations modifiées.

Phosphore (phosphore total) :

10 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 15 kg/jour.

Toutefois des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 90 p. 100 pour le phosphore.

2.2. Dispositions particulières pour les rejets dans le milieu naturel appartenant à une zone sensible telle que définie par la directive (C.E.E.) n° 91-271 du 21 mai 1991 relative au traitement des eaux urbaines ou la directive (C.E.E.) n° 91-676 du 12 décembre 1991 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles.

En plus des dispositions précédentes, l'arrêté d'autorisation, selon les niveaux de flux du rejet et les caractéristiques du milieu récepteur, impose les dispositions suivantes pour au moins un des deux paramètres.

Azote (azote global comprenant l'azote organique, l'azote ammoniacal, l'azote oxydé) :

15 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 150 kg/jour ;

10 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 300 kg/jour.

Toutefois, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 80 p. 100 pour l'azote.

Phosphore (phosphore total) :

2 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est égal ou supérieur à 40 kg/jour ;

1 mg/l en concentration moyenne mensuelle lorsque le flux journalier maximal autorisé est supérieur à 80 kg/jour.

Toutefois, des valeurs limites de concentration différentes peuvent être fixées par l'arrêté d'autorisation lorsque le rendement de la station d'épuration de l'installation atteint au moins 90 p. 100 pour le phosphore.

2.3. Pour l'azote, lorsque le procédé d'épuration mis en œuvre est un procédé biologique, les dispositions prévues au 2.1 et au 2.2 doivent être respectées lorsque la température de l'eau au niveau du réacteur est d'au moins 12 °C.

Pour l'azote et le phosphore, la concentration moyenne sur un prélèvement de vingt-quatre heures ne doit pas dépasser le double des valeurs limites fixées au paragraphe 2.1 et au paragraphe 2.2.

3. Autres substances

Les rejets doivent respecter les valeurs limites suivantes :

1. Indice phénols : 0,3 mg/l si le rejet dépasse 3 g/j ;
2. Phénols : 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ;
3. Chrome hexavalent : 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ;
4. Cyanures : 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ;
5. Arsenic et composés (en As) : 0,1 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ;
6. Plomb et composés (en Pb) : 0,5 mg/l si le rejet dépasse 5 g/j ;

7. Cuivre et composés (en Cu) : 0,5 mg/l (2) si le rejet dépasse 5 g/j ;
 8. Chrome et composés (en Cr) : 0,5 mg/l (2) si le rejet dépasse 5 g/j ;
 9. Nickel et composés (en Ni) : 0,5 mg/l (2) si le rejet dépasse 5 g/j ;
 10. Zinc et composés (en Zn) : 2 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j ;
 11. Manganèse et composés (en Mn) : 1 mg/l si le rejet dépasse 10 g/j ;
 12. Etain et composés (en Sn) : 2 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j ;
 13. Fer, aluminium et composés (en Fe + Al) : 5 mg/l si le rejet dépasse 20 g/j ;
 14. Composés organiques du chlore (en AOX) (3) : 5 mg/l si le rejet dépasse 30 g/j ;
 15. Hydrocarbures totaux : 10 mg/l si le rejet dépasse 100 g/j ;
 16. Fluor et composés (en F) : 15 mg/l si le rejet dépasse 150 g/j ;
 17. Substances toxiques, bioaccumulables ou nocives pour l'environnement (en sortie d'atelier et au rejet final et en flux et concentration cumulés) :

- substances listées en annexe V.a :
- 0,05 mg/l si le rejet dépasse 0,5 g/j ;
- substances listées en annexe V.b :
- 1,5 mg/l si le rejet dépasse 1 g/j ;
- substances listées en annexe V.c.1 :
- 8 mg/l si le rejet dépasse 10 g/j ;
- substances listées en annexe V.c.2 :

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe des valeurs limites de rejet si le rejet dépasse 10 g/j.

Les valeurs limites indiquées ci-dessus sont des valeurs limites

mensuelles, les valeurs limites journalières ne devant pas dépasser deux fois les valeurs limites mensuelles pour les substances listées aux annexes V.a et V.b et une fois et demie les valeurs limites mensuelles pour les substances listées à l'annexe V.c.

Pour les rejets dans les eaux conchylicoles, en application de la directive (C.E.E.) n° 79-923 du 30 octobre 1979 relative à la qualité requise des eaux conchylicoles, en ce qui concerne les substances organohalogénées et les métaux (argent, arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc), la valeur limite fixée doit permettre de maintenir la concentration de chaque substance dans la chair de coquillage à une valeur compatible avec une bonne qualité des produits conchylicoles.

(2) Dans le cas de la fabrication ou de la transformation de l'un des cinq métaux ainsi répertoriés, la valeur limite est pour le ou les métaux fabriqués ou transformés :

- 1 mg/l pour le cuivre ;
- 1,5 mg/l pour le chrome ;
- 2 mg/l pour le nickel ;
- 5 mg/l pour l'aluminium ou le fer ; la valeur limite de l'autre métal est alors fixée à 2 mg/l.

(3) Cette valeur limite ne s'applique que dans la mesure où les flux mentionnés au point 17 ne sont pas atteints ou lorsque les substances contenues dans le mélange ne sont pas toutes clairement identifiées (moins de 95 p. 100 des organo-chlores clairement identifiés).

4. Valeurs limites pour certaines activités visées par des directives communautaires, sous réserve du strict respect des dispositions des arrêtés ministériels pris pour l'application des directives communautaires spécifiques. Ces valeurs ne s'appliquent pas aux extensions d'installations existantes lorsqu'elles sont couvertes par des arrêtés spécifiques.

SUBSTANCES	SECTEUR D'ACTIVITÉ	VALEURS LIMITES (1)	
		Concentration (en mg/l)	Flux spécifique
1. Mercure 84/156.	Secteurs autres que l'électrolyse des chlorures alcalins.		
	1. a) Emploi de catalyseurs mercuriels pour la production de MVC.	0,05	0,10 g/t de capacité de production de MVC.
	1. b) Emploi de catalyseurs mercuriels pour d'autres productions.	0,05	5 g/kg de mercure traité.
	2. Fabrication de catalyseurs mercuriels pour la production de MVC.	0,05	0,7 g/kg de mercure traité.
	3. Fabrication de composés du mercure à l'exception des produits visés au point 2.	0,05	0,05 g/kg de mercure traité.
	4. Fabrication des batteries primaires contenant du mercure.	0,05	0,03 g/kg de mercure traité.
	5. Industrie des métaux non ferreux.	0,05	
2. Cadmium 83/513.	6. Traitement de déchets toxiques contenant du mercure.	0,05	
	7. Autres secteurs (non visés par la directive).	0,05	
	1. Extraction du zinc, raffinage du Pb et du Zn, industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique.	0,2	
	2. Fabrication de composés de Cd.	0,2	0,5 g/kg de Cd traité.
	3. Fabrication de pigments.	0,2	0,3 g/kg de Cd traité.
	4. Fabrication de stabilisants.	0,2	0,5 g/kg de Cd traité.
	5. Fabrication de batteries primaires et secondaires.	0,2	1,5 g/kg de Cd traité.
3. Hexachlorocyclohexane (HCH) 84/491.	6. Electrodeposition.	0,2	0,3 g/kg de Cd traité.
	7. Autres secteurs.	0,2	
	1. Production de HCH.	2	2 g/t HCH produits.
4. Tétrachlorure de carbone (CCl ₄) 86/280.	2. Extraction de lindane.	2	4 g/t HCH traités.
	3. Production de HCH et extraction de lindane.	2	5 g/t HCH produits.
	1. Production de CCl ₄ par perchloration.		
5. DDT 86/280.	a) Procédé avec lavage.	1,5	40 g/t de capacité de production totale de CCl ₄ et perchloréthylène.
	b) Procédé sans lavage.	1,5	2,5 g/t.
	2. Production de chlorométhane par chloration du méthane et à partir de méthanol.	1,5	10 g/t de capacité de production totale de chlorométhane.
6. Pentachlorophénol (PCP) 86/280.	Production de DDT y compris la formation du DDT sur le même site.	0,2	1 g/t de substances produites, traitées ou utilisées.
7. Drines 88/347.	Production de PCP-Na par hydrolyse de l'hexachlorobenzène.	1	25 g/t de capacité de production ou d'utilisation.
	Production d'aldrine et/ou de dieldrine et/ou d'endrine, y compris la formulation de ces substances.	0,002	3 g/t de capacité de production totale.

SUBSTANCES	SECTEUR D'ACTIVITÉ	VALEURS LIMITES (1)	
		Concentration (en mg/l)	Flux spécifique
8. Hexachlorobenzène (HCB) 88/347.	1. Production et transformation de HCB.	1	10 g/t de capacité de production.
	2. Production de perchloroéthylène (PER) et de tétrachlorure de carbone (CCl ₄) par perchloration.	1,5	1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl ₄ .
9. Hexachlorobutadiène (HCBD) 88/347.	Production de PER et CCl ₄ par perchloration.	1,5	1,5 g/t de capacité de production de PER + CCl ₄ .
10. Chloroforme (CHCl ₃) 88/347.	1. Production de chlorométhane à partir de méthanol ou d'une combinaison de méthanol et de méthane.	1	10 g/t de capacité de production de chlorométhane.
	2. Production de chlorométhane par chloration du méthane.	1	7,5 g/t de capacité de production de chlorométhane.
11. 1,2-Dichloroéthane (EDC) 90/415	a) Production uniquement de 1,2-dichloroéthane.	1,25	2,5 g/t de capacité de production d'EDC purifié.
	b) Production de 1,2-dichloroéthane et transformation et/ou utilisation sur le même site à l'exception de la production d'échangeurs d'ions.	2,5	5 g/t de capacité de production d'EDC purifié.
	c) Transformation de 1,2-dichloroéthane en d'autres substances que le chlorure de vinyle.	1	2,5 g/t de capacité de transformation d'EDC.
	d) Utilisation de 1,2-dichloroéthane pour le dégraissage des métaux (en dehors du site visé par b lorsque le rejet dépasse 30 kg/an.	0,1	
12. Trichloréthylène (TRI) 90/415.	a) Production de trichloréthylène TRI et de perchloréthylène PER.	0,5	2,5 g/t de capacité de production de TRI + PER.
	b) Utilisation de trichloréthylène pour le dégraissage des métaux si le rejet dépasse 30 kg/an.	0,1	
13. Perchloréthylène (PER) 90/414.	a) Production de trichloréthylène et de perchloréthylène (procédés TRI-PER).	0,5	2,5 g/t de capacité de production de TRI + PER.
	b) Production de CCl ₄ et de perchloréthylène (procédés TETRA-PER).	1,25	2,5 g/t de capacité de production de TETRA + PER.
	c) Utilisation de PER pour le dégraissage des métaux si le rejet dépasse 30 kg/an.	0,1	
14. Trichlorobenzène (TCB) 90/415.	a) Production de TCB par déshydrochloration du HCH et/ou transformation de TCB.	1	10 g/t de capacité globale de production de TCB.
	b) Production et/ou transformation de chlorobenzène par chloration du benzène (*).	0,05	0,5 g/t de capacité de production ou de transformation des mono et dichlorobenzènes.

(1) Les valeurs limites indiquées sont des moyennes mensuelles pondérées selon le débit de l'effluent, les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles.

(*) Dans le cas d'extension d'unités existantes, dont les rejets sont inférieurs à 50 kg/an au 1^{er} janvier 1995, les valeurs limites en flux spécifique à respecter, à cette date, sont égales à 2,5 g/t en moyenne mensuelle et à 5 g/t en moyenne journalière (arrêté du 2 octobre 1991 relatif au rejet dans les eaux de trichlorobenzène).

Les exploitants d'installations classées, qui sont autorisés à rejeter des substances visées ci-dessus, doivent adresser tous les quatre ans, au préfet, un dossier faisant le bilan des rejets :

- flux rejetés ;
- concentration dans les rejets ;
- rejets spécifiques par rapport aux quantités mises en œuvre dans l'installation.

Ce dossier doit faire apparaître l'évolution de ces rejets et les possibilités de les réduire.

Ce dossier est présenté au conseil départemental d'hygiène par l'inspection des installations classées qui peut proposer le cas échéant un arrêté préfectoral complémentaire.

B.2. Pour certaines activités

Art. 33. - Pour certaines activités, les dispositions de l'article 32 sont modifiées conformément aux dispositions suivantes :

« 1. Cokeries

- « Les effluents rejetés doivent respecter les dispositions ci-après :
- « DCO : 150 mg/l et 60 g/t de coke produite ;
- « Azote global : 100 mg/l et 30 g/t de coke produite ;
- « Indice phénols : 0,1 mg/l et 0,15 g/t de coke produite ;
- « HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) : 0,1 mg/l et 0,03 g/t de coke produite.

« 2. Fabrication du dioxyde de titane

« Pour les établissements utilisant le procédé au sulfate, les déchets faiblement acides et les déchets neutralisés doivent être réduits, dans toutes les eaux, à une valeur n'excédant pas 800 kg de sulfate total par tonne de dioxyde de titane produite (c'est-à-dire équivalent aux ions SO₄ contenus dans l'acide sulfurique libre et dans les sulfates métalliques).

« Pour les établissements utilisant le procédé au chlorure, les déchets faiblement acides, les déchets de traitement et les déchets neutralisés doivent être réduits, dans toutes les eaux, aux valeurs suivantes de chlorure total par tonne de dioxyde de titane produite (c'est-à-dire équivalent aux ions Cl contenus dans l'acide chlorhydrique libre et dans les chlorures métalliques) :

- « 130 kg en cas d'utilisation de rutile naturel ;
- « 228 kg en cas d'utilisation de rutile synthétique ;
- « 450 kg en cas d'utilisation de "slag".

« Lorsqu'un établissement utilise plus d'un type de minerai, les valeurs s'appliquent en proportion des quantités de chaque minerai utilisées.

« 3. Fabrication de produits à base d'amiante

« Les effluents rejetés doivent respecter les valeurs limites ci-après quel que soit leur débit et quelle que soit leur origine :

- « MEST : 30 mg/l

- « DBO₅ : 40 mg/l ;
- « DCO : 120 mg/l.

« 4. Raffineries de produits pétroliers

- « Les raffineries sont réparties en quatre catégories suivant leur degré de complexité :
- « Catégorie 1 : raffinerie simple : distillation, reformage catalytique, désulfuration ;
- « Catégorie 2 : catégorie 1 plus craquage catalytique et/ou craquage thermique et/ou hydrocraquage ;
- « Catégorie 3 : catégorie 1 ou 2 et/ou unités de vapocraquage et/ou unités d'huiles ;
- « Catégorie 4 : catégories 1, 2 ou 3 avec une conversion ou une désulfuration profonde.
- « Pour les raffineries neuves, selon les catégories définies ci-dessus, les flux polluants rapportés à la tonne de produits entrants sont limités aux valeurs suivantes :

CATÉGORIE DE RAFFINERIES Flux massique maximal autorisé (*)	1	2	3	4
Débit d'eau (en m ³ /t).....	0,1	0,2	0,4	0,8
MEST (en g/t).....	2	5	10	15
DCO (en g/t).....	10	15	30	60
DBO ₅ (en g/t).....	5	5	10	15
Azote global (en g/t).....	5	5	10	15
Hydrocarbures (en g/t).....	0,1	0,25	0,5	2
Phénols (en g/t).....	0,01	0,05	0,05	0,1

(*) Moyenne mensuelle

« Remarque : une raffinerie neuve est un établissement constitué entièrement d'unités neuves.

« 5. Abattoirs

- « Le volume des effluents rejetés ne doit pas dépasser 6 mètres cubes par tonne de carcasse ou de viande traitée.
- « Les flux polluants ne doivent pas dépasser :
- « DBO₅ : 180 g/t de carcasse ;
- « DCO : 720 g/t de carcasse ;
- « MEST : 180 g/t de carcasse.

« 6. Fonte de corps gras

- « Les flux polluants ne doivent pas dépasser :
- « DBO₅ : 150 g/t de corps gras brut ;
- « DCO : 600 g/t de corps gras brut ;
- « MEST : 100 g/t de corps gras brut.

« 7. Traitement de sous-produits animaux dans les abattoirs

- « Les flux polluants ne doivent pas dépasser :
- « DBO₅ : 150 g/t de matière première traitée ;
- « DCO : 600 g/t de matière première traitée ;
- « MEST : 100 g/t de matière première traitée.

« 8. Equarrissages

- « Les flux polluants ne doivent pas dépasser :
- « DBO₅ : 150 g/t de matières premières ;
- « DCO : 600 g/t de matières premières ;
- « MEST : 100 g/t de matières premières.

« 9. Malteries

- « Les flux polluants ne doivent pas dépasser :
- « DBO₅ : 200 g/t de malt produit ;
- « DCO : 650 g/t de malt produit ;
- « MEST : 200 g/t de malt produit. »

10. Fabrication d'aluminium par électrolyse

Les dispositions de l'alinéa 3-16 de l'article 32 sont remplacées par les dispositions suivantes :

- « La concentration en fluor et composés du fluor (exprimés en F) des effluents industriels ne doit pas dépasser 15 mg/l sauf en cas de mélange de ces effluents avec les eaux pluviales (de lessivage des toitures notamment), où la valeur limite ci-dessus est 25 mg/l. »

11. Tanneries et mégisseries

Les dispositions de l'alinéa 3-8 de l'article 32 sont remplacées par les dispositions suivantes :

- « La valeur limite pour le chrome est 1,5 mg/l. »

12. Brasseries

Le volume des effluents rejetés ne doit pas dépasser 0,5 mètre cube par hectolitre de bière produite.

Pour les établissements n'effectuant pas la chaîne complète brassage, filtration, conditionnement, on considère que :

- un hectolitre de bière brassée et filtrée est équivalent à 0,6 hectolitre produit ;
- un hectolitre de bière brassée mais non filtrée est équivalent à 0,5 hectolitre produit ;
- le conditionnement d'un hectolitre de bière brassée mais non filtrée est équivalent à 0,5 hectolitre produit ;
- le conditionnement d'un hectolitre de bière brassée et filtrée est équivalent à 0,4 hectolitre produit.

B.3. Raccordement à une station d'épuration collective

Art. 34. - Le raccordement à une station d'épuration collective, urbaine ou industrielle n'est envisageable que dans le cas où les installations sont aptes à traiter l'effluent industriel dans de bonnes conditions conformément à l'étude de traitabilité préalable au raccordement incluse dans l'étude d'impact.

Tout raccordement doit faire l'objet d'une convention préalable passée entre l'industriel et l'exploitant de la station et, le cas échéant, du réseau, ou d'une autorisation explicite.

La convention ou l'autorisation fixe les caractéristiques maximales et, en tant que de besoin, minimales, des effluents déversés au réseau. Elle énonce également les obligations de l'exploitant raccordé en matière d'auto-surveillance de son rejet.

Si nécessaire, l'effluent industriel est, avant son entrée dans le réseau collectif, soumis à un prétraitement défini en fonction des caractéristiques de l'effluent et des résultats de l'étude de traitabilité préalable.

Lorsque le flux maximal apporté par l'effluent est susceptible de dépasser 15 kg/j de MEST ou 15 kg/j de DBO₅ ou 45 kg/j de DCO, les valeurs limites imposées à l'effluent à la sortie de l'installation avant raccordement à une station d'épuration urbaine ne peuvent dépasser :

MEST	600 mg/l ;
DBO ₅	800 mg/l ;
DCO	2 000 mg/l ;
Azote global (exprimé en N)	150 mg/l ;
Phosphore total (exprimé en P)	50 mg/l ;

Pour les micropolluants minéraux et organiques réglementés à l'article 32.3, les valeurs limites sont les mêmes que pour un rejet dans le milieu naturel.

Art. 35. - Le raccordement à un réseau public équipé d'une station d'épuration urbaine est subordonné, pour les installations qui sont raccordées après l'entrée en vigueur du présent arrêté selon les modalités prévues au premier alinéa de l'article 67, au respect simultané des deux conditions suivantes :

- la charge polluante en DCO apportée par le raccordement reste inférieure à la moitié de la charge en DCO reçue par la station d'épuration urbaine ;
- la charge polluante en DCO apportée par l'ensemble des rejets en provenance d'installations classées pour la protection de l'environnement reste inférieure à 70 p. 100 de la charge en DCO reçue par la station d'épuration urbaine.

Pour les installations déjà raccordées faisant l'objet d'extensions, une étude de traitabilité doit être réalisée pour toute augmentation des rejets.

C. - Epandage

Art. 36. - L'épandage des effluents ou des boues résiduaires ne peut être réalisé que dans les cas où cette méthode permet une bonne épuration par le sol et son couvert végétal.

L'arrêté d'autorisation fixe les dispositions à respecter.

Le pH des effluents ou des boues doit être compris entre 6,5 et 8,5, 12,5 en cas de prétraitement, déshydratation ou décontamination à la chaux et sous réserve de conclusions favorables de l'étude agropédologique prévue à l'article 38 ci-après.

L'épandage d'effluents ou de boues contenant des substances qui, du fait de leur toxicité, de leur persistance ou de leur bioaccumulation, sont susceptibles d'être dangereuses pour l'environnement, est interdit. Néanmoins, les boues résiduaires contenant des métaux à l'état de traces peuvent être épandues si leurs conditions d'utilisation satisfont aux spécifications des titres 4.3 et 7.1 de la norme NF U-44-041 relative aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines et rappelées en annexe VII.

Art. 37. - En cas d'épandage, la capacité des ouvrages de stockage doit permettre de stocker le volume total des effluents ou des boues correspondant à une production de pointe de quinze jours. Des valeurs différentes peuvent être imposées au vu de l'étude d'impact.

Les ouvrages de stockage doivent être étanches ; le déversement dans le milieu naturel des trop-pleins des ouvrages de stockage est interdit.

Les ouvrages de stockage à l'air libre doivent être entourés d'une clôture.

Le volume des effluents épandus doit être mesuré par des compteurs horaires totalisateurs dont seront munies les pompes de refoulement, soit par mesure directe, soit par tout autre procédé équivalent.

Art. 38. - Un suivi analytique régulier de la qualité des effluents ou des boues, ainsi qu'un plan d'épandage établi sur la base d'études agropédologiques et hydrogéologiques incluses dans l'étude d'impact, régissent les conditions de l'épandage. Le plan d'épandage précise :

- l'emplacement, la superficie et l'utilisation des terrains disponibles ;
- la fréquence et le volume prévisionnels des épandages sur chaque parcelle ou groupe de parcelles.

Toute modification apportée au plan d'épandage doit être portée à la connaissance de l'inspection des installations classées.

Art. 39. - L'épandage est interdit :

- à moins de 50 mètres de toute habitation ou local occupé par des tiers, des terrains de camping agréés ou des stades ; cette distance est portée à 100 mètres en cas d'effluents odorants ;
- à moins de 50 mètres des points de prélèvement d'eau destinée à l'alimentation des collectivités humaines ou des particuliers ;
- à moins de 35 mètres des berges des cours d'eau ;
- en dehors des terres régulièrement travaillées et des prairies ou forêts exploitées ;
- sur les terrains à forte pente ;
- pendant les périodes où le sol est gelé ou enneigé et lors de fortes pluies ;
- à moins de 200 mètres des lieux de baignade ;
- à moins de 500 mètres des sites d'aquaculture ;
- par aéro-aspiration au moyen de dispositifs générateurs de brouillards fins lorsque les effluents sont susceptibles de contenir des micro-organismes pathogènes.

Art. 40. - Les teneurs en fertilisants des effluents ou des boues sont suivies par l'exploitant de l'installation classée de manière à permettre l'établissement de plans de fumure adaptés aux conditions de l'épandage. Toutes origines confondues, organique et minérale, les apports en fertilisants sur les terres soumises à l'épandage tiennent compte de la nature particulière des terrains et de la rotation des cultures.

Pour l'azote, ces apports, exprimés en N, ne peuvent en aucun cas dépasser les valeurs suivantes :

- sur prairies naturelles, ou sur prairies artificielles en place toute l'année et en pleine production : 350 kg/ha/an ;
- sur les autres cultures (sauf légumineuses) : 200 kg/ha/an ;
- sur les cultures de légumineuses : aucun apport azoté.

L'épandage d'effluents de l'industrie agro-alimentaire végétale sur des cultures légumineuses telles que les luzernes peut être autorisé par le préfet dans des conditions définies dans l'arrêté d'autorisation.

Toutes dispositions sont prises pour que, en aucune circonstance, ni le ruissellement en dehors du champ d'épandage ni une percolation rapide vers les nappes d'eau souterraine ne puisse se produire. En cas d'épandage d'effluents liquides, la capacité d'absorption des sols ne doit pas être dépassée afin de prévenir toute stagnation prolongée sur ces sols.

Art. 41. - Un cahier d'épandage est tenu à la disposition de l'inspection des installations classées. Il comporte les informations suivantes :

- les dates d'épandage ;
- les volumes d'effluents ou de boues épandus et la série analytique à laquelle ils se rapportent ;
- les parcelles réceptrices ;
- la nature des cultures.

Un suivi agronomique et un bilan complet comportant les quantités d'effluents ou de boues, de fertilisants et, éventuellement, de métaux lourds épandus par parcelle ou groupe de parcelles sont dressés annuellement.

Art. 42. - L'arrêté d'autorisation définit les conditions dans lesquelles l'épandage doit être pratiqué. Il fixe notamment :

- la qualité minimale des effluents ou des boues et les conditions de suivi de cette qualité ;
- la superficie totale minimale sur laquelle est pratiqué l'épandage au cours d'une année ;
- les modes d'épandage ;
- la quantité maximale annuelle de matières polluantes et fertilisantes épandues.

En tant que de besoin, l'arrêté prescrit le contrôle périodique de la qualité des eaux souterraines, à partir de captages existants ou par aménagement de piézomètres, sur ou en dehors de la zone d'épandage selon le contexte hydrogéologique local.

Dans les zones vulnérables telles que définies par la directive (C.E.E.) n° 91-676 du 12 décembre 1991 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles, des dispositions plus sévères en matière de stockage des effluents, de périodes d'interdiction d'épandage ou d'apports azotés peuvent être imposées.

D. - Eaux pluviales

Art. 43. - Les dispositions des titres B et C s'appliquent aux rejets d'eaux pluviales canalisés. Toutefois l'arrêté d'autorisation peut ne fixer des valeurs limites que pour certaines des caractéristiques prévues.

E. - Déchets

Art. 44. - L'exploitant doit prendre toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation de ses installations pour assurer une bonne gestion des déchets de son entreprise.

A cette fin, il se doit, conformément à la partie « déchets » de l'étude d'impact du dossier de demande d'autorisation d'exploiter, successivement :

- de limiter à la source la quantité et la toxicité de ses déchets en adoptant des technologies propres ;
- de trier, recycler, valoriser ses sous-produits de fabrication ;
- de s'assurer du traitement ou du prétraitement de ses déchets, notamment par voie physico-chimique, détoxification ou voie thermique ;
- de s'assurer, pour les déchets ultimes dont le volume doit être strictement limité, d'un stockage dans les meilleures conditions possibles.

Art. 45. - Les déchets et résidus produits doivent être stockés, avant leur revalorisation ou leur élimination, dans des conditions ne présentant pas de risques de pollution (prévention d'un lessivage par les eaux météoriques, d'une pollution des eaux superficielles et souterraines, des envols et des odeurs) pour les populations avoisinantes et l'environnement.

Les stockages temporaires, avant recyclage ou élimination des déchets spéciaux, doivent être réalisés sur des cuvettes de rétention étanches et si possible être protégés des eaux météoriques.

Art. 46. - Les déchets qui ne peuvent pas être valorisés doivent être éliminés dans des installations réglementées à cet effet au titre de la loi du 19 juillet 1976, dans des conditions permettant d'assurer la protection de l'environnement ; l'exploitant doit être en mesure d'en justifier l'élimination sur demande de l'inspection des installations classées. Il tiendra à la disposition de l'inspection des installations classées une caractérisation et une quantification de tous les déchets spéciaux générés par ses activités.

Dans ce cadre il justifiera, à compter du 1^{er} juillet 2002, le caractère ultime au sens de l'article 1^{er} de la loi du 15 juillet 1975 modifiée des déchets mis en décharge.

Tout brûlage à l'air libre est interdit.

Les boues provenant du traitement des eaux ne peuvent être utilisées en agriculture que si elles sont conformes aux spécifications énoncées au titre 4 de la norme NF U-44-041.

L'arrêté d'autorisation de l'installation fixe les caractéristiques et les quantités maximales de déchets solides que l'exploitant est autorisé à éliminer à l'extérieur, notamment par mise en décharge.

Les rebuts de fabrication de l'industrie pyrotechnique ne sont pas régis par les dispositions du présent article.

F. - Bruit et vibrations

Art. 47. - L'installation est construite, équipée et exploitée de façon que son fonctionnement ne puisse être à l'origine de bruits aériens ou de vibrations mécaniques susceptibles de compromettre la santé ou la sécurité du voisinage ou de constituer une gêne pour sa tranquillité.

Les dispositions de l'article 1^{er} de l'arrêté du 20 août 1985 relatif aux bruits aériens émis dans l'environnement par les installations classées pour la protection de l'environnement sont modifiées, pour ce qui concerne les installations nouvelles, ainsi qu'il suit :

Conformément à l'instruction technique jointe audit arrêté, l'arrêté d'autorisation fixe des niveaux limites de bruit à ne pas dépasser en limites de l'installation pour les différentes périodes de la journée (diurne et nocturne). Ces niveaux limites doivent être déterminés de manière à assurer le respect des valeurs maximales de l'émergence précisées ci-après. Toutefois, pour les établissements de l'industrie lourde, les niveaux limites sont calculés de manière à assurer le respect de l'émergence à une distance donnée. Cette distance est fixée par l'arrêté d'autorisation et ne peut excéder 200 mètres.

Les bruits émis par l'installation ne doivent pas être à l'origine, pour les niveaux supérieurs à 35 dB(A), d'une émergence supérieure à :

- 5 dB(A) pour la période allant de 6 h 30 à 21 h 30, sauf dimanches et jours fériés ;
- 3 dB(A) pour la période allant de 21 h 30 à 6 h 30, ainsi que les dimanches et jours fériés.

l'émergence étant définie comme étant la différence entre les niveaux de bruit mesurés lorsque l'installation est en fonctionnement et lorsqu'elle est à l'arrêt et mesurée selon les dispositions de l'instruction technique.

Les différents niveaux de bruit sont appréciés par le niveau de pression continu équivalent pondéré A, LA_{eq,T}.

L'évaluation du niveau de pression continu équivalent incluant le bruit particulier de l'installation est effectuée sur une durée représentative du fonctionnement le plus bruyant de celle-ci.

Art. 48. - Les véhicules de transport, les matériels de maintenance et les engins de chantier utilisés à l'intérieur de l'installation, et susceptibles de constituer une gêne pour le voisinage, doivent être conformes à la réglementation en vigueur (les engins de chantier doivent répondre aux dispositions du décret n° 69-380 du 18 avril 1969).

L'usage de tous appareils de communication par voie acoustique (sirènes, avertisseurs, haut-parleurs, etc.) gênants pour le voisinage est interdit, sauf si leur emploi est exceptionnel et réservé à la prévention ou au signalement d'incidents graves ou d'accidents.

CHAPITRE V

Conditions de rejet

Art. 49. - Les points de rejet dans le milieu naturel doivent être en nombre aussi réduit que possible.

Les ouvrages de rejet doivent permettre une bonne diffusion des effluents dans le milieu récepteur.

Notamment, les rejets à l'atmosphère sont dans toute la mesure possible collectés et évacués, après traitement éventuel, par l'intermédiaire de cheminées pour permettre une bonne diffusion des rejets. La forme des conduits, notamment dans leur partie la plus proche du débouché à l'atmosphère, doit être conçue de façon à favoriser au maximum l'ascension des gaz dans l'atmosphère. La partie terminale de la cheminée peut comporter un convergent réalisé suivant les règles de l'art lorsque la vitesse d'éjection est plus élevée que la vitesse choisie pour les gaz dans la cheminée. L'emplacement de ces conduits doit être tel qu'il ne puisse à aucun moment y avoir siphonnage des effluents rejetés dans les conduits ou prises d'air avoisinants. Les contours des conduits ne doivent pas présenter de point anguleux et la variation de la section des conduits au voisinage du débouché doit être continue et lente.

Les dispositifs de rejet des eaux résiduaires doivent être aménagés de manière à réduire autant que possible la perturbation apportée au milieu récepteur, aux abords du point de rejet, en fonction de l'utilisation de l'eau à proximité immédiate et à l'aval de celui-ci, et à ne pas gêner la navigation.

Art. 50. - Sur chaque canalisation de rejet d'effluents doivent être prévus un point de prélèvement d'échantillons et des points de mesure (débit, température, concentration en polluant...).

Ces points doivent être implantés dans une section dont les caractéristiques (rectitude de la conduite à l'amont, qualité des parois, régime d'écoulement, etc.) permettent de réaliser des mesures représentatives de manière que la vitesse n'y soit pas sensiblement ralentie par des seuils ou obstacles situés à l'aval et que l'effluent soit suffisamment homogène.

Ces points doivent être aménagés de manière à être aisément accessibles et permettre des interventions en toute sécurité. Toutes dispositions doivent également être prises pour faciliter l'intervention d'organismes extérieurs à la demande de l'inspection des installations classées.

Art. 51. - Les points de mesure et les points de prélèvement d'échantillons doivent être équipés des appareils nécessaires pour effectuer les mesures prévues aux articles 58, 59 et 60 dans des conditions représentatives.

Rejets à l'atmosphère

Art. 52. - La hauteur de la cheminée (différence entre l'altitude du débouché à l'air libre et l'altitude moyenne du sol à l'endroit considéré) exprimée en mètres est déterminée, d'une part, en fonction du niveau des émissions de polluants à l'atmosphère, d'autre part, en fonction de l'existence d'obstacles susceptibles de gêner la dispersion des gaz.

Cette hauteur, qui ne peut être inférieure à 10 mètres, est fixée par l'arrêté d'autorisation conformément aux articles 53 à 56 ci-après ou déterminée au vu des résultats d'une étude des conditions de dispersion des gaz adaptée au site.

Cette étude est obligatoire pour les rejets qui dépassent l'une des valeurs suivantes :

- 200 kg/h d'oxydes de soufre ;
- 200 kg/h d'oxydes d'azote ;

150 kg/h de composés organiques ou 20 kg/h dans le cas de composés visés à l'annexe III ;

- 50 kg/h de poussières ;
- 50 kg/h de composés inorganiques gazeux du chlore ;
- 25 kg/h de fluor et composés du fluor ;

1 kg/h de métaux tels que définis au paragraphe 8 de l'article 27.

Elle est également obligatoire dans les vallées encaissées ainsi que lorsqu'il y a un ou des immeubles de grande hauteur (supérieure à 28 mètres) à proximité de l'installation.

Art. 53. - On calcule d'abord la quantité $s = k q/c_m$ pour chacun des principaux polluants où :

k est un coefficient qui vaut 340 pour les polluants gazeux et 680 pour les poussières ;

q est le débit théorique instantané maximal du polluant considéré émis à la cheminée exprimé en kilogrammes par heure ;

c_m est la concentration maximale du polluant considérée comme admissible au niveau du sol du fait de l'installation exprimée en milligrammes par mètre cube normal ;

c_m est égale à $c_r - c_0$, où c_r est une valeur de référence donnée par le tableau ci-dessous et où c_0 est la moyenne annuelle de la concentration mesurée au lieu considéré.

POLLUANT	VALEUR DE C.
Oxydes de soufre	0,15
Oxydes d'azote	0,14
Poussières	0,15
Acide chlorhydrique	0,05
Composés organiques :	
- visés à l'article 27-7-1	1
- visés à l'article 27-7-2	0,05
Plomb	0,002
Cadmium	0,000 5

En l'absence de mesures de la pollution, C_0 peut être prise forfaitairement de la manière suivante :

	OXYDES de soufre	OXYDES d'azote	POUSSIÈRES
Zone peu polluée.....	0,01	0,01	0,01
Zone moyennement urbanisée ou moyennement industrialisée.....	0,04	0,05	0,04
Zone très urbanisée ou très industrialisée.....	0,07	0,10	0,08

Pour les autres polluants, en l'absence de mesure, C_0 pourra être négligée.

On détermine ensuite s, qui est égal à la plus grande des valeurs de s calculées pour chacun de principaux polluants.

Art. 54. - La hauteur de la cheminée, exprimée en mètres, doit être au moins égale à la valeur h_p ainsi calculée :

$$h_p = s / (R \Delta T)^{1/3}$$

où

- s est défini à l'article précédent ;
- R est le débit de gaz exprimé en mètres cubes par heure et compté à la température effective d'éjection des gaz ;
- ΔT est la différence exprimée en kelvin entre la température au débouché de la cheminée et la température moyenne annuelle de l'air ambiant. Si ΔT est inférieure à 50 kelvin on adopte la valeur de 50 pour le calcul.

Art. 55. - Si une installation est équipée de plusieurs cheminées ou s'il existe dans son voisinage d'autres rejets des mêmes polluants à l'atmosphère, le calcul de la hauteur de la cheminée considérée est effectuée comme suit :

Deux cheminées i et j, de hauteurs respectivement h_i et h_j calculées conformément à l'article 54, sont considérées comme dépendantes si les trois conditions suivantes sont simultanément remplies :

- la distance entre les axes des deux cheminées est inférieure à la somme : $(h_i + h_j + 10)$ (en mètres) ;
- h_i est supérieure à la moitié de h_j ;
- h_j est supérieure à la moitié de h_i .

On détermine ainsi l'ensemble des cheminées dépendantes de la cheminée considérée, dont la hauteur doit être au moins égale à la valeur de h_p calculée pour le débit total de polluant et le volume total des gaz émis par l'ensemble de ces cheminées.

Art. 56. - S'il y a dans le voisinage des obstacles naturels ou artificiels de nature à perturber la dispersion des gaz de combustion, la hauteur de la cheminée doit être corrigée comme suit :

- on calcule la valeur h_p définie à l'article 54, en tenant compte des autres rejets lorsqu'il y en a, comme indiqué à l'article 55 ;
- on considère comme obstacles les structures et les immeubles, et notamment celui abritant l'installation étudiée, remplissant simultanément les conditions suivantes :
 - ils sont situés à une distance horizontale (exprimée en mètres) inférieure à $10 h_p + 50$ de l'axe de la cheminée considérée ;
 - ils ont une largeur supérieure à 2 mètres ;
 - ils sont vus de la cheminée considérée sous un angle supérieur à 15° dans le plan horizontal ;
- soit h_i l'altitude (exprimée en mètres et prise par rapport au niveau moyen du sol à l'endroit de la cheminée considérée) d'un point d'un obstacle situé à une distance horizontale d_i (exprimée en mètres) de l'axe de la cheminée considérée, et soit H_i défini comme suit :
 - si d_i est inférieure ou égale à $2 h_p + 10$, $H_i = h_i + 5$;
 - si d_i est comprise entre $2 h_p + 10$ et $10 h_p + 50$, $H_i = 5/4 (h_i + 5) (1 - d_i / (10 h_p + 50))$;
- soit H_p la plus grande des valeurs H_i calculées pour tous les points de tous les obstacles définis ci-dessus ;
- la hauteur de la cheminée doit être supérieure ou égale à la plus grande des valeurs H_p et h_p .

Art. 57. - La vitesse d'éjection des gaz en marche continue maximale doit être au moins égale à 8 m/s si le débit d'émission de la cheminée considérée dépasse 5 000 m³/h, 5 m/s si ce débit est inférieur ou égal à 5 000 m³/h.

CHAPITRE VI

Surveillance des rejets

Généralités

Art. 58. - L'exploitant doit mettre en place un programme de surveillance de ses rejets. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par l'arrêté d'autorisation.

La nature et la fréquence minimale des mesures sont fixées par les articles 59 et 60 ci-après. Des seuils inférieurs peuvent être définis par l'inspection des installations classées lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie.

L'arrêté d'autorisation peut, pour certains polluants spécifiques et certains procédés, prévoir le remplacement de certaines mesures de surveillance par le suivi en continu d'un paramètre représentatif du polluant. Dans ce cas, des mesures de contrôle et d'étalonnage sont réalisées périodiquement, à une fréquence fixée en accord avec l'inspection des installations classées, par un organisme extérieur compétent.

Lorsque les quantités de polluants rejetées sont supérieures aux seuils impliquant des limites en concentration, l'arrêté d'autorisation fixera la liste des paramètres à mesurer et la fréquence des mesures ainsi que les conditions de prélèvement. Au moins une fois par an ces mesures devront être effectuées par un organisme agréé par le ministre chargé de l'environnement ou choisi en accord avec l'inspection des installations classées.

Les résultats des mesures sont transmis au moins mensuellement à l'inspection des installations classées, accompagnés de commentaires sur les causes des dépassements constatés ainsi que sur les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

Par ailleurs, l'inspection des installations classées peut demander à tout moment la réalisation, inopine ou non, de prélèvements et analyses d'effluents liquides ou gazeux, de déchets ou de sol ainsi que l'exécution de mesures de niveaux sonores. Les frais occasionnés sont à la charge de l'exploitant.

Dans le cas du raccordement à un ouvrage de traitement collectif, la surveillance doit être réalisée à la fois à la sortie de l'établissement, avant mélange avec d'autres effluents et à la sortie de l'ouvrage de traitement collectif.

DISPOSITIONS PARTICULIÈRES

A. - Pollution de l'air

Art. 59. - Lorsque les rejets de polluants à l'atmosphère autorisés dépassent les seuils ci-dessous, l'exploitant doit réaliser dans les conditions prévues à l'article 58 une mesure en permanence du débit du rejet correspondant ainsi que les mesures suivantes :

1. Poussières totales

Si le débit massique horaire dépasse 50 kg/h, la mesure en permanence des émissions de poussières par une méthode gravimétrique doit être réalisée.

Si le débit massique horaire dépasse 5 kg/h, mais est inférieur ou égal à 50 kg/h, une évaluation en permanence de la teneur en poussières des rejets à l'aide, par exemple, d'un opacimètre doit être réalisée.

2. Monoxyde de carbone

Si le débit massique horaire dépasse 50 kg/h, la mesure en permanence des émissions de monoxyde de carbone doit être réalisée.

3. Oxydes de soufre

Si le débit massique horaire dépasse 150 kg/h, la mesure en permanence des émissions d'oxydes de soufre doit être réalisée.

4. Oxydes d'azote

Si le débit massique horaire dépasse 150 kg/h, la mesure en permanence des émissions d'oxydes d'azote doit être réalisée.

5. Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux du chlore

Si le débit massique horaire dépasse 20 kg/h, la mesure en permanence des émissions de chlorure d'hydrogène doit être réalisée.

6. Fluor et composés du fluor

Si le débit massique horaire dépasse 5 kg/h, la mesure en permanence des émissions gazeuses de fluor et composés du fluor doit être réalisée, ainsi que la mesure en permanence des poussières totales. Une mesure journalière du fluor contenu dans les poussières doit être faite sur un prélèvement représentatif effectué en continu.

7. Composés organiques

Si le débit massique horaire de composés organiques, à l'exclusion du méthane, dépasse 20 kg/h, ou si le débit massique horaire de composés organiques visés à l'annexe III dépasse 2 kg/h, la mesure en permanence des émissions de l'ensemble des composés non méthaniques doit être réalisée.

Dans le cas où le débit massique horaire de composés visés à l'annexe III dépasse 2 kg/h, des mesures périodiques de chacun des composés présents seront effectuées afin d'établir une corrélation entre la mesure de l'ensemble des composés non méthaniques et les espèces effectivement présentes.

8. Métaux, métalloïdes et composés divers (particulaires et gazeux)

8.1. Cadmium et mercure

Si le débit massique horaire de cadmium et mercure, et de leurs composés particuliers et gazeux, dépasse 20 g/h, une mesure journalière des émissions doit être réalisée sur un prélèvement représentatif effectué en continu.

8.2. Arsenic, sélénium et tellure et leurs composés

Si le débit massique horaire d'arsenic, sélénium et tellure, et de leurs composés particuliers et gazeux, dépasse 100 g/h, une mesure journalière des émissions doit être réalisée sur un prélèvement représentatif effectué en continu.

8.3. Antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, plomb, vanadium et zinc et leurs composés

Si le débit massique horaire d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, nickel, manganèse, plomb, vanadium et zinc, et de leurs composés particuliers et gazeux, dépasse 500 g/h, une mesure journalière des émissions doit être réalisée sur un prélèvement représentatif effectué en continu.

9. Acide cyanhydrique, ammoniac, brome, chlore, hydrogène sulfuré

Si le débit massique horaire d'acide cyanhydrique ou de brome ou de chlore ou d'hydrogène sulfuré dépasse 1 kg/h, la mesure en permanence des émissions doit être réalisée.

Le débit massique est porté à 10 kg/h pour l'ammoniac.

B. - Pollution de l'eau

Art. 60. - Lorsque les seuils définis ci-dessous sont dépassés, l'exploitant doit réaliser les mesures suivantes sur ses effluents aqueux, en sortie de l'établissement, que les effluents soient rejetés dans le milieu naturel ou dans un réseau de raccordement à une station d'épuration collective.

1. La détermination du débit rejeté doit se faire par mesures en continu lorsque le débit maximal journalier dépasse 100 mètres cubes. Dans les autres cas, le débit devra être déterminé par une mesure journalière ou estimée à partir de la consommation d'eau.

2. Lorsque les flux journaliers autorisés dépassent les valeurs indiquées, une mesure journalière doit être réalisée pour les polluants énumérés ci-après, à partir d'un échantillon prélevé sur une durée de vingt-quatre heures proportionnellement au débit.

La mesure journalière sur échantillon peut être remplacée par une mesure en permanence. Dans ce cas, des mesures selon les méthodes normalisées sur un prélèvement de vingt-quatre heures doivent être réalisées au moins hebdomadairement.

DCO (sur effluent non décanté) : 300 kg/j.
 Matières en suspension totales : 100 kg/j.
 DBO₅ (sur effluent non décanté) : 100 kg/j (la fréquence peut être hebdomadaire).
 Azote global : 50 kg/j.
 Phosphore total : 15 kg/j.
 Hydrocarbures totaux : 10 kg/j.
 Fluor et composés (en F) : 10 kg/j.
 Composés organiques du chlore (AOX) : 2 kg/j.
 Indice phénols : 500 g/j.
 Aluminium et composés (en Al) : 5 kg/j.
 Etain et composés (en Sn) : 4 kg/j.
 Fer et composés (en Fe) : 5 kg/j.
 Manganèse et composés (en Mn) : 2 kg/j.
 Chrome et composés (en Cr) : 1 kg/j.
 Cuivre et composés (en Cu) : 1 kg/j.
 Nickel et composés (en Ni) : 1 kg/j.
 Plomb et composés (en Pb) : 1 kg/j.
 Zinc et composés (en Zn) : 4 kg/j.
 Arsenic et composés (en As) : 200 g/j.
 Chrome hexavalent : 200 g/j.
 Cyanures : 200 g/j.

Lorsque le rejet maximal de DCO dépasse 2 t/j, la mesure en continu du COT (carbone organique total) doit être réalisée.

L'établissement d'une corrélation entre les mesures de COT et de DCO doit alors être recherché à partir des mesures journalières de DCO poursuivies parallèlement à la mesure du COT sur une durée minimale d'un an.

Les mesures de DCO pourront être ensuite réalisées moins fréquemment.

3. a) Pour les substances visées à l'article 32.4, un prélèvement continu proportionnel au débit et une mesure journalière doivent être réalisés lorsque le rejet annuel dépasse les valeurs suivantes :

Mercuré : 7,5 kg/an ;
 Cadmium : 10 kg/an ;
 HCH : 3 kg/an ;
 CCL : 30 kg/an ;
 DDT : 1 kg/an ;
 PCP : 3 kg/an ;
 Drînes : dans tous les cas pour les usines de production ou de formulation ;
 HCB : 1 kg/an ;
 HCBd : 1 kg/an ;
 CHCl : 30 kg/an ;
 EDC : 30 kg/an ;
 TRI : 30 kg/an ;
 PER : 30 kg/an ;

TCB : dans tous les cas pour les usines de production ou de transformation et 30 kg/an dans les autres cas.

b) Pour toutes les substances des annexes V, à l'exception de l'arsenic, un prélèvement continu proportionnel au débit et une mesure journalière doivent être réalisés dans tous les cas pour les usines de production ou de transformation et lorsque le rejet annuel dépasse 30 kg/an dans les autres cas.

CHAPITRE VII

Bilan environnement

Art. 61. - Pour toute substance toxique ou cancérigène, listée dans l'annexe VI, et produite ou utilisée à plus de 10 tonnes par an, l'exploitant adresse au préfet au plus tard le 31 mai de l'année suivante un bilan annuel des rejets, chroniques ou accidentels, dans l'air, l'eau et les sols, quel qu'en soit le cheminement, ainsi que dans les déchets éliminés à l'extérieur de l'établissement.

Art. 62. - Un bilan des émissions des gaz à effet de serre émis sur l'ensemble du site et non visés par l'article 59 du présent arrêté doit être établi annuellement et transmis au préfet dès lors que les émissions annuelles dépassent les valeurs suivantes :

CO ₂	10 000 tonnes
CH ₄	100 tonnes
N ₂ O	20 tonnes
CFC et HCFC	0,5 tonne

CHAPITRE VIII

Surveillance des effets sur l'environnement

Art. 63. - Surveillance de l'air.

Les exploitants des installations qui rejettent dans l'atmosphère plus de :

200 kg/h d'oxydes de soufre ;
 200 kg/h d'oxydes d'azote ;
 150 kg/h de composés organiques ou 20 kg/h dans le cas de composés visés à l'annexe III ;
 50 kg/h de poussières ;
 50 kg/h de composés inorganiques gazeux du chlore ;
 50 kg/h d'acide chlorhydrique ;
 25 kg/h de fluor et composés fluorés ;
 20 g/h de cadmium et de mercure (exprimés en Cd + Hg) ;
 100 g/h d'arsenic, sélénium et tellure et leurs composés (exprimés en As + Se + Te),

ou 500 g/h d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, plomb, vanadium et zinc et leurs composés (exprimés en Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb + V + Zn) ; (dans le cas d'installations de combustion consommant du fuel lourd cette valeur est portée à 2 000 g/h), doivent assurer une surveillance de la qualité de l'air ou des retombées (pour les poussières).

Les méthodes de prélèvement, mesure et analyse, de référence en vigueur à la date de l'arrêt sont indiquées en annexe I b

Le nombre de points de mesure et les conditions dans lesquelles les appareils de mesure doivent être installés et exploités sont fixés sous le contrôle de l'inspection des installations classées.

Une attention toute particulière doit être apportée dans le cas de rejets diffus.

Les exploitants qui participent à un réseau de mesure de la qualité de l'air qui comporte des mesures du polluant concerné peuvent être dispensés de cette obligation si le réseau existant permet de surveiller correctement les effets de leurs rejets.

Dans tous les cas, la vitesse et la direction du vent doivent être mesurées et enregistrées en continu sur le site de l'établissement ou dans son environnement proche.

Art. 64. - Surveillance des eaux de surface.

Lorsque le rejet s'effectue dans un cours d'eau et qu'il dépasse l'une des valeurs suivantes :

5 t/j de DCO ;
 20 kg/j d'hydrocarbures ;
 10 kg/j de chrome, cuivre, étain, manganèse, nickel et plomb, et leurs composés (exprimés en Cr + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb) ;
 0,1 kg/j d'arsenic, de cadmium et mercure (exprimés en As + Cd + Hg),

l'exploitant doit aménager un point de prélèvement en aval de son rejet à une distance telle qu'il y ait un bon mélange de son effluent avec les eaux du cours d'eau.

Il doit réaliser des prélèvements et faire des mesures des différents polluants rejetés en quantité notable par son installation à une fréquence au moins mensuelle.

Pour les rejets de substances susceptibles de s'accumuler dans l'environnement, l'exploitant doit également faire réaliser au moins une fois par an des prélèvements et des mesures dans les sédiments, la flore et la faune aquatique.

Lorsque le rejet s'effectue en mer ou dans un lac et qu'il dépasse l'un des flux mentionnés ci-dessus, l'exploitant doit établir un plan de surveillance de l'environnement adapté aux conditions locales.

Ces dispositions peuvent être étendues aux rejets d'autres substances ou à des rejets inférieurs à ces seuils lorsque la nature de l'activité ou les conditions locales le rendent nécessaire.

Dans le cas où plusieurs installations importantes rejettent leurs effluents dans une même zone, les seuils à prendre en compte devront tenir compte de l'ensemble des rejets, le point de mesure pouvant alors être commun et les mesures, réalisées pour l'ensemble des installations concernées.

Les résultats de ces mesures doivent être envoyés au moins tous les trois mois à l'inspection des installations classées.

Art. 65. - Surveillance des eaux souterraines.

Les usines de traitement de liquides inflammables et les dépôts contenant plus de 20 000 tonnes de liquides inflammables (à l'exclusion du fuel lourd) ainsi que les usines fabriquant ou stockant plus de :

20 tonnes de produits très toxiques ou de toxiques particuliers liquides ;
 200 tonnes de produits toxiques liquides ;
 200 tonnes de substances visées aux annexes V ou à l'article 32.4 ;
 500 tonnes de produits agro-pharmaceutiques liquides,

les cokeries, les installations de préparation de métaux non ferreux à partir de minerais, et plus généralement toutes les installations présentant un risque notable de pollution des eaux souterraines, doivent respecter les dispositions suivantes :

1. Deux puits, au moins, doivent être implantés en aval de l'usine ; la définition du nombre de puits et de leur implantation doit être faite à partir des conclusions d'une étude hydrogéologique ;
2. Deux fois par an, au moins, le niveau piézométrique doit être relevé et des prélèvements doivent être effectués dans la nappe ;

3. L'eau prélevée doit faire l'objet de mesures des principales substances susceptibles de polluer la nappe compte tenu de l'activité de l'installation. Les résultats de mesures sont tenus à la disposition de l'inspection des installations classées. Toute anomalie doit lui être signalée dans les meilleurs délais.

Si les résultats de mesures mettent en évidence une pollution des eaux souterraines, l'exploitant doit s'assurer par tous les moyens utiles que ses activités ne sont pas à l'origine de la pollution constatée. Il doit informer le préfet du résultat de ses investigations et, le cas échéant, des mesures prises ou envisagées.

Art. 66. - Surveillance des sols.

En cas de risque de pollution des sols, une surveillance des sols appropriée est mise en œuvre sous le contrôle de l'inspection des installations classées. Sont obligatoirement précisés la localisation des points de prélèvement, la fréquence et le type des analyses à effectuer.

CHAPITRE IX

Modalités d'application

A. - Modalités générales

Art. 67. - Les dispositions du présent arrêté s'appliquent aux installations dont l'arrêté d'autorisation interviendra plus d'un an après la publication du présent arrêté, ainsi qu'aux modifications ou extensions d'installations existantes autorisées postérieurement à la même date et qui entraînent une augmentation des rejets polluants supérieure à 10 p. 100.

Pour ce qui concerne la séparation des réseaux prévue à l'article 13, des dispositions particulières pour la partie existante de l'installation seront précisées dans l'arrêté préfectoral d'autorisation.

Pour ce qui concerne la réfrigération en circuit ouvert visée à l'article 14, l'arrêté préfectoral d'autorisation fixera un échéancier de mise en conformité des installations existantes.

Art. 68. - Les dispositions des chapitres VI à VIII relatifs à la surveillance des rejets et de leurs effets sur l'environnement sont applicables aux installations existantes dans un délai de deux ans à compter de la publication du présent arrêté. (Pour les installations fonctionnant en continu et soumise à des arrêts techniques périodiques, ces dispositions seront applicables au premier redémarrage intervenant plus d'un an après la publication du présent arrêté et au plus tard quatre ans après la publication du présent arrêté.) Pour les paramètres sur les rejets atmosphériques faisant déjà l'objet d'une mesure d'une fréquence au moins trimestrielle, à la date de parution du présent arrêté, le préfet peut porter ce délai d'application de deux ans à quatre ans maximum.

Pour les installations existantes dont les flux de pollution dépassent les valeurs indiquées aux articles 59 ou 60, ainsi que pour les installations dont les rejets actuels contribuent à un niveau de pollution du milieu récepteur incompatible avec la vocation du milieu, un arrêté préfectoral complémentaire pris dans un délai de cinq ans fixera des valeurs limites de rejet pour les substances concernées.

B. - Modalités particulières

Art. 69. - Sont applicables immédiatement aux installations existantes et aux installations dont l'arrêté d'autorisation interviendra moins d'un an après la publication du présent arrêté les dispositions :

- de l'article 27-10 relatif à l'amiante ;
- des articles 32-4.1 et 32-4.2 relatifs aux valeurs limites pour les eaux résiduaires issues de certaines activités visées par des directives communautaires ;
- de l'article 60-3a, relatif aux activités visées à l'article 32-4 ;
- des articles 33-5 à 33-9 et 33-12.

Art. 70. - Les dispositions des articles 30-4 et 33-4 ainsi que les paragraphes 1, 3 et 4 de l'article 27 et le premier alinéa de l'article 67 ne sont pas applicables aux raffineries de produits pétroliers existantes et à leurs extensions. Ces dernières doivent respecter les dispositions ci-après :

Rejets dans l'air :

Les dispositions des paragraphes 1, 3 et 4 de l'article 27 sont remplacées par les dispositions suivantes :

« Pour les unités existantes de craquage catalytique, la valeur limite pour les rejets de poussières totales est de 50 mg/m³. Pour les nouvelles unités de craquage catalytique, cette valeur limite est de 30 mg/m³ ;

« Le rejet total d'oxydes de soufre ne doit pas dépasser le flux journalier correspondant à un rejet au taux moyen de 1 700 mg/m³ (exprimé en SO₂) sur la plate-forme pétrolière ;

« Le rejet total d'oxydes d'azote ne doit pas dépasser le flux journalier correspondant à un rejet au taux moyen de 500 mg/m³ (exprimé en NO_x) sur la plate-forme pétrolière. »

Ces dispositions doivent être respectées à partir du 1^{er} janvier 2000 et sans préjudice de l'application de l'arrêté ministériel du 27 juin 1990 relatif aux grandes installations de combustion.

Rejets dans l'eau :

Selon les catégories définies à l'article 33.4, les flux polluants rapportés à la tonne mensuelle de produits entrants sont limités aux valeurs suivantes :

CATÉGORIE DE RAFFINERIES Flux massique maximal autorisé *	1	2	3
Débit d'eau (en m ³ /t)	0,25	0,65	1
MEST (en g/t)	6	15	25
DCO (en g/t)	25	65	100
DBO ₅ (en g/t)	6	15	25
Azote total (en g/t)	5	12,5	20
Hydrocarbures (en g/t)	1,2	3	4
Phénols (en g/t)	0,06	0,15	0,25

* Moyenne mensuelle.

Les flux polluants rapportés à la tonne annuelle de produits entrants sont limités aux valeurs suivantes :

CATÉGORIE DE RAFFINERIES Flux massique maximal autorisé *	1	2	3
Débit d'eau (en m ³ /t)	0,2	0,5	0,8
MEST (en g/t)	5	12,5	20
DCO (en g/t)	20	50	80
DBO ₅ (en g/t)	5	12,5	20
Azote total (en g/t)	4	10	16
Hydrocarbures (en g/t)	1	2,5	3
Phénols (en g/t)	0,05	0,125	0,2

* Moyenne annuelle.

Ces dispositions sont applicables dans un délai de cinq ans.

Le débit d'eau retenu est le débit cumulé des eaux de procédé et des eaux de purge des circuits fermés de refroidissement.

L'arrêté d'autorisation précise des valeurs limites en concentration pour les eaux de procédés.

Bruit :

Les dispositions de l'instruction technique jointe à l'arrêté du 20 août 1985 relatif aux bruits aériens émis dans l'environnement par les installations classées pour la protection de l'environnement sont complétées par les dispositions suivantes :

« Les bruits émis par les installations ne doivent pas être à l'origine d'une émergence supérieure à 5 dB(A) pour les périodes de jour et de nuit, y compris les dimanches et jours fériés. »

Art. 71. - La mise en service de nouveaux ateliers d'électrolyse de chlorures alcalins utilisant le procédé à la cathode au mercure est interdite.

Les ateliers existants doivent respecter les valeurs limites suivantes pour les rejets de mercure :

Dans l'air :

Flux spécifique : 2 g/t de capacité de production de chlore dans l'usine.

Cette disposition est applicable au 31 décembre 1996 sauf s'il y a un engagement ferme par lequel l'installation sera convertie de manière à y intégrer une technologie exempte de mercure d'ici l'an 2000.

Dans l'eau :

Concentration : 0,05 mg/l ;

Flux spécifique :

0,5 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie de l'atelier ;

1 g/t de capacité de production de chlore, à la sortie du site industriel.

Ces valeurs limites doivent être respectées en valeur moyenne mensuelle, les limites des moyennes journalières sont égales au double de ces valeurs.

Art. 72. - Nonobstant les articles 27 et 32, pour les unités nouvelles et existantes de fabrication de carbonate de soude (soudières) et leurs extensions, l'arrêté préfectoral d'autorisation fixe les valeurs limites de rejet dans l'eau et dans l'air après avis du Conseil supérieur des installations classées.

Art. 73. - L'arrêté préfectoral d'autorisation peut fixer, en tant que de besoin, des dispositions plus sévères que celles prescrites dans le présent arrêté.

Art. 74. - Des dérogations aux dispositions du présent arrêté peuvent être accordées après avis du Conseil supérieur des installations classées, sous réserve du respect des dispositions des directives communautaires.

Les valeurs limites fixées dans le présent arrêté ont été déterminées selon le principe des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable énoncé à l'article 21.

La mise en œuvre des dispositions du présent arrêté fait l'objet d'une évaluation périodique par le Conseil supérieur des installations classées. Ce dernier examine toute proposition utile de modification du présent arrêté, notamment au vu de l'adéquation des valeurs limites retenues au chapitre IV par rapport aux procédés et technologies disponibles et à leur évolution. Le Conseil supérieur des installations classées peut constituer des comités spécialisés, notamment sur demande d'un secteur industriel, afin de préparer ces propositions.

A l'entrée en vigueur du présent arrêté, le directeur de la prévention des pollutions et des risques fera un premier rapport d'évaluation au Conseil supérieur des installations classées.

Art. 75. - Les dispositions du présent arrêté se substituent, à leurs dates d'entrée en vigueur, aux dispositions des arrêtés suivants, qui sont abrogés :

- articles 14, 15, 16, 19, 21 et 22 et commentaires correspondants, des règles de construction, d'aménagement et d'exploitation des abattoirs de boucheries annexés à l'arrêté du 1^{er} février 1983 fixant les règles techniques auxquelles doivent satisfaire les abattoirs de boucherie au titre de la protection de l'environnement ;
- arrêté du 31 mai 1983 relatif aux règles techniques auxquelles doivent satisfaire, au titre de la protection de l'environnement, les établissements travaillant du lait et ses dérivés ;
- arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux rejets de cadmium dans les eaux en provenance des ateliers de fabrication de batteries ;
- arrêté du 26 septembre 1985 relatif aux rejets de cadmium dans les eaux en provenance d'installations métallurgiques concernant les métaux non ferreux ;
- arrêté du 31 août 1989 relatif aux industries fabriquant des produits à base d'amiante.

Par ailleurs, les circulaires et instructions techniques suivantes sont abrogées :

- circulaire et instruction du 6 juin 1953 relatives au rejet des eaux résiduaires par les établissements classés comme dangereux, insalubres ou incommodes, en application de la loi du 19 décembre 1917 ;
- circulaire du 24 novembre 1970 relative à la construction des cheminées dans le cas des installations de combustion ;
- circulaire du 13 août 1971 relative à la construction des cheminées dans le cas des installations émettant des poussières fines ;
- circulaire du 24 juillet 1972 relative aux agglomérations de minerai de fer ;
- circulaire du 8 mars 1973 relative aux aciéries à l'oxygène à lance ;
- circulaire du 8 mars 1973 relative aux fonderies de fonte ;
- circulaire du 17 août 1973 relative aux sucreries, râperies, sucreries-distilleries et sucreries-raffineries de betteraves ;
- circulaire du 14 janvier 1974 relative aux centrales d'enrobage à chaud des matériaux routiers ;
- circulaire du 13 mai 1974 relative aux rejets de mercure par les ateliers d'électrolyse de chlorures alcalins ;
- circulaire du 31 juillet 1974 relative aux nuisances des ateliers d'acide nitrique ;
- circulaire du 8 août 1974 relative aux distilleries de jus de betteraves ;
- circulaire du 8 août 1974 relative aux distilleries de mélasse ;
- circulaire du 8 août 1974 relative aux distilleries vinicoles ;
- circulaire du 30 janvier 1975 relative à la réduction des nuisances des féculeries de pommes de terre ;
- circulaire du 4 avril 1975 relative à la réduction des nuisances dues aux établissements classés producteurs de levure « type panification » ;
- circulaire du 23 septembre 1975 relative aux ateliers de fabrication d'acide nitrique ;
- circulaire du 4 décembre 1975 relative aux plâtrières ;

Les titres I^{er}, II, III, IV et V, le chapitre intitulé La liste des établissements, les articles 7.2, 7.3, 9, 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22 et 23 des chapitres 10, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22 et 23 des commentaires de la circulaire du 29 juin 1977 relative à la prévention des pollutions et des nuisances des équarrissages :

- circulaire du 13 mai 1981 relative aux unités de régénération des huiles par raffinage sulfurique ;
- circulaire du 28 octobre 1982 relative aux pollutions accidentelles ;

- circulaire du 1^{er} février 1983 relative au programme de rattrapage pour la prévention ou la réduction des pollutions dans les abattoirs existants ;
- circulaire du 21 mars 1983 relative aux malteries ;
- circulaire du 22 mars 1983 relative aux brasseries relevant du régime de l'autorisation ;
- circulaire du 13 décembre 1983 relative à la réduction des rejets de mercure provenant de la fabrication du chlore par électrolyse ;
- circulaire du 19 juin 1985 relative à la prévention de la pollution de l'air et des pluies acides (installations de combustion consommant du coke de pétrole) ;
- circulaire du 4 novembre 1985 relative à la réduction des rejets de mercure provenant des secteurs autres que celui de l'électrolyse des chlorures alcalins ;
- circulaire du 6 décembre 1985 relative à la réduction des rejets de cadmium dans les eaux ;
- circulaire et instruction technique du 29 janvier 1986 relatives aux installations de broyage, concassage, criblage de substances minérales ;
- circulaire du 28 mars 1988 relative à la connaissance des rejets importants dans l'eau et dans l'air par le moyen de l'auto-surveillance ;
- circulaire et instruction technique du 20 décembre 1988 relatives à l'amiante dans l'environnement.

Art. 76. - Le directeur de la prévention des pollutions et des risques est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 1^{er} mars 1993.

SÉGOLÈNE ROYAL

ANNEXE 1a

MÉTHODES DE MESURE DE RÉFÉRENCE (ART. 21)

Cette liste comprend les normes homologuées et expérimentales publiées à la date du présent arrêté. Elle sera périodiquement complétée pour prendre en compte les normes publiées postérieurement.

Pour les gaz : émissions des sources fixes :

Débit	NF X10112
O ₂	NF X20377 à 379
Poussières	NF X44052
CO	NF X20361 et 363
SO ₂	NF X43310-X20351 à 355 et 357
HCl	NF X43309
Hydrocarbures totaux	NF X43301
Odeurs	NF X43101 à X43104

Les références X20 sont des fascicules de documentation sans caractère normatif.

Pour les eaux :

pH	NF T90008
Couleur	NF T90034
Matières en suspension totales	NF T90105
DBO ₅	NF T90103
DCO	NF T90101
COT	NF T90102

Azote global : somme de l'azote Kjeldal et de l'azote contenu dans les nitrates et nitrites

Azote Kjeldal	NF T90110
N (NO _x)	NF T90013
N (NO ₂)	NF T90012
N (NH ₄ ⁺)	NF T90015
Phosphore	NF T90023
Fluorures	NF T90004
Fe	NF T90017 et NF T90112
Mn	NF T90024 et NF T90112
Al	ASTM 8.57.79
Zn	NF T90112
Cu	NF T90022 et NF T90112
Pb	NF T90027 et NF T90112
Cd	NF T90112
Cr	NF T90112
Ag	NF T90112
Ni	NF T90112
Se	NF T90025
As	NF T90026
CN (libres)	NF ISO6703/2
Hydrocarbures totaux	NF T90114 et NF T90202 et NF T90114 (raffineries de pétrole)

Indices phénols NF T90109 et NF T90204 (raffineries de pétrole)

Hydrocarbures aromatiques polycycliques	NF T90115
Composés organiques halogénés adsorbables sur charbon actif (AOX)	ISO 9562

ANNEXE I b
MÉTHODES DE MESURE DE RÉFÉRENCE

(art. 63)

Cette liste comprend les normes homologuées et expérimentales à la date du présent arrêté. Elle sera périodiquement complétée pour prendre en compte les normes publiées postérieurement.

Qualité de l'air ambiant :

CO	NF X 43 012
SO ₂	NF X 43 019 et NF X 43 013
NO _x	NF X 43 018
Hydrocarbures totaux	NF X 43 025
Odeurs	NF X 43 101 à X 43 104

ANNEXE II
SUBSTANCES VISÉES À L'ARTICLE 25

1. Composés organohalogénés et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu aquatique.

2. Composés organophosphorés.

3. Composés organostanniques.

4. Substances qui possèdent un pouvoir cancérigène, mutagène ou tératogène dans le milieu aquatique ou par l'intermédiaire de celui-ci.

5. Mercure et composés de mercure.

6. Cadmium et composés de cadmium.

7. Huiles minérales et hydrocarbures.

8. Cyanures.

9. Eléments suivants, ainsi que leurs composés :

1. Zinc.	11. Etain.
2. Cuivre.	12. Baryum.
3. Nickel.	13. Béryllium.
4. Chrome.	14. Bore.
5. Plomb.	15. Uranium.
6. Sélénium.	16. Vanadium.
7. Arsenic.	17. Cobalt.
8. Antimoine.	18. Thallium.
9. Molybdène.	19. Tellure.
10. Titane.	20. Argent.

10. Biocides et leurs dérivés.

11. Substances ayant un effet nuisible sur la saveur ou sur l'odeur des eaux souterraines ou sur l'odeur des produits de consommation de l'homme dérivés du milieu aquatique, ainsi que les composés susceptibles de donner naissance à de telles substances dans les eaux et de rendre celles-ci impropres à la consommation humaine.

12. Composés organosiliciés toxiques ou persistants et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans les eaux, à l'exclusion de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement dans l'eau en substances inoffensives.

13. Composés inorganiques du phosphore et phosphore élémentaire.

14. Fluorures.

15. Substances exerçant une influence défavorable sur le bilan d'oxygène, notamment : ammoniaque et nitrites.

ANNEXE III

**COMPOSÉS ORGANIQUES VISÉS AUX ARTICLES 27
(PARAGRAPHE 7-2), 52, 59 (PARAGRAPHE 7) ET 63**

N° CAS	N° C.E.E. (*)	NOM ET SYNONYME
75-07-0	605-003-00-6	Acétaldéhyde (aldéhyde acétique).
79-10-7	607-061-00-8	Acide acrylique.
79-11-8	607-003-00-1	Acide chloroacétique.
50-00-0	605-001-00-5	Acide formique (formaldéhyde).
107-02-8	605-008-00-3	Acroleïne (aldéhyde acrylique-2-propenal)
96-33-3	607-034-00-0	Acrylate de méthyle.
108-31-6	607-096-00-9	Anhydride maléique.
62-53-3	612-008-00-7	Aniline.
92-52-4	601-042-00-8	Biphényles.
107-20-0		Chloroacétaldéhyde.
67-66-3	602-006-00-4	Chloroforme (trichlorométhane).
74-87-3	602-001-00-7	Chlorométhane (chlorure de méthyle).
100-44-7	602-037-00-3	Chlorotoluène (chlorure de benzyle)
1319-77-3	604-004-00-9	Crésol.
584-84-9	615-006-00-4	2,4-Diisocyanate de toluène.
7439-92-1		Dérivés alkylés du plomb.
75-09-02	602-004-00-3	Dichlorométhane (chlorure de méthylène)

N° CAS	N° C.E.E. (*)	NOM ET SYNONYME
95-50-1	602-034-00-7	1,2-Dichlorobenzène (O-dichlorobenzène)
75-35-4	602-025-00-8	1,1-Dichloroéthylène
120-83-2	604-011-00-7	2,4-Dichlorophénol
109-89-7	612-003-00-X	Diéthylamine
124-40-3	612-001-00-9	Diméthylamine
123-91-1	603-024-00-5	1,4-Dioxane
75-04-7	612-002-00-4	Ethylamine
98-01-1	605-010-00-4	2-Furaldéhyde (furfural)
	607-134-00-4	Méthacrylates
		Mercaptans (thiols).
98-95-3	609-003-00-7	Nitrobenzène
		Nitrocrésol.
100-02-7	609-015-00-2	Nitrophenol
88-72-2		
99-99-0	609-006-00-3	Nitrotoluène
108-95-2	604-001-00-2	Phénol
110-86-1	613-002-00-7	Pyridine
79-34-5	602-015-00-3	1,1,2,2-Tétrachloroéthane
127-18-4	602-028-00-4	Tétrachloroéthylène (perchloréthylène)
56-23-5	602-008-00-5	Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)
		Thioethers
		Thiols.
121536-13-8	612-024-00-4	O Toluidine.
79-00-5	602-014-00-8	1,1,2-Trichloroéthane.
79-01-6	602-027-00-9	Trichloroéthylène.
95-95-4		
88-06-2	604-012-00-2	Trichlorophénol.
121-44-8	612-004-00-5	Triéthylamine.
1300-71-6	604-006-00-X	Xylénol (sauf 2,4-xylénol).

(*) Se référer à l'annexe I de la directive (C.E.E.) n° 91-325 de la Commission du 1^{er} mars 1991, portant douzième adaptation au progrès technique de la directive (C.E.E.) n° 67-548 du conseil, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

ANNEXE IV a

SUBSTANCES VISÉES À L'ARTICLE 27-12

Benzidine, benzo (a) pyrène, béryllium et ses composés inhalables, exprimés en Be, composés du chrome VI en tant qu'anhydride chromique (oxyde de chrome VI), chromate de calcium, chromate de chrome III, chromate de strontium et chromate de zinc, exprimés en chrome VI, dibenzo (a, b) anthracène, 2 naphtylamine, oxyde de bis chlorométhyle.

ANNEXE IV b

SUBSTANCES VISÉES À L'ARTICLE 27-12

Trioxyde et pentoxyde d'arsenic, acide arsénieux et ses sels, acide arsénique et ses sels, exprimés en As, 3,3 dichlorobenzidine, MOCA, 1,2 dibromo-3-chloropropane, sulfate de diméthyle.

ANNEXE IV c

SUBSTANCES VISÉES À L'ARTICLE 27-12

Acrylonitrile, épichlorhydrine, 1-2 dibromoéthane, chlorure de vinyle, oxyde, dioxyde, trioxyde, sulfure et sous-sulfure de nickel, exprimé en Ni.

ANNEXE IV d

SUBSTANCES VISÉES À L'ARTICLE 27-12

Benzène, 1-3 butadiène, 1-2 dichloroéthane, 1-3 dichloro 2-propanol, 1-2 époxypropane, oxyde d'éthylène, 2 nitropropane.

ANNEXE Va
SUBSTANCES TRÈS TOXIQUES
POUR L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE
VISÉES À L'ARTICLE 32, PARAGRAPHE 3-17

N° LISTE I directive 76/464/C.E.E.	NOMS
4	Arsenic et composés minéraux.
5	Azinphos-ethyl.
6	Azinphos-methyl.
8	Benzidine.
15	Chlordane.
21	1-Chloro 2,4 dinitrobenzene
46	DDT (comprend les métabolites DDD et DOE)
47	Damétron.
49	Dichlorure de dibutylétain
56	Dichlorobenzidines.
70	Dichlorvos.
76	Endosulfan
80	Fenitrothion.
82	Heptachlor
86	Hexachloroéthane.
89	Malathion
94	Mevinphos.
99	PAH
100	Parathion.
101	PCB (comprend le PCT).
103	Phoxime.
113	Triazophos.
115	Oxyde de tbutylétain.
124	Trifluraline.
125	Acétate de triphénylétain.
126	Chlorure de triphénylétain.
127	Hydroxyde de triphénylétain.

ANNEXE Vb

SUBSTANCES TOXIQUES OU NÉFASTES À LONG TERME POUR
L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE VISÉES À L'ARTICLE 32, PARA-
GRAPHE 3-17.

N° LISTE I directive 76/464/C.E.E.	NOMS
2	2-Amino-4-chlorophénol.
3	Anthracène.
7	Benzène.
9	Chlorure de benzyle.
11	Biphényle.
17	2-Chloroaniline.
18	3-Chloroaniline.
19	4-Chloroaniline.
25	1-Chloronaphtalène.
26	Chloronaphtalène.
33	2-Chlorophénol.
34	3-Chlorophénol.
35	4-Chlorophénol.
38	2-Chlorotoluène.
40	4-Chlorotoluène.
43	Coumaphos.
45	2-4 D.
50	Oxyde de dibutylétain.
51	Sel de dibutylétain.
52	Dichloroanilines.
55	1,4-Dichlorobenzène.
63	Dichloronitrobenzène.
64	2,4-dichlorophénol.
67	1,3-Dichloropropène.
73	Diméthoate.
75	Disulfoton.

N° LISTE I directive 76/464/C.E.E.	NOMS
81	Fenthion.
95	Monolinuron
96	Naphtalène.
97	Ométhoate.
98	Oxydemeton-methyl
106	Simazine.
107	2,4,5-T.
108	Tétrabutylétain.
109	1,2,4,5-Tetrachlorobenzène
114	Phosphate de tributyle.
116	Triclorfon
122	Trichlorophenols

ANNEXE Vc I

SUBSTANCES NOCIVES POUR L'ENVIRONNEMENT
VISÉES À L'ARTICLE 32, PARAGRAPHE 3-17

N° LISTE I directive 76/464/C.E.E.	NOMS
10	Chlorure de benzyldène
16	Acide chloracétique.
22	2 Chloroéthanol.
24	4-Chloro-3-méthylphénol.
27	4-Chloro-2-nitroaniline.
28	1-Chloro-2-nitrobenzène.
29	1-Chloro-4-nitrobenzène.
30	4-Chloro-2-nitrotoluène.
32	Chloronitrotoluène.
36	Chloroprène.
37	3-Chloropropène.
39	3-Chlorotoluène.
41	2-Chloro-p-toluidine.
42	Chlorotoluidine.
44	Chlorure de cyanuryle.
48	Dibromoéthane.
53	1,2-Dichlorobenzène.
54	1,3-Dichlorobenzène.
57	Oxyde de dichlorodisopropyle.
66	1,3-Dichloropropanol.
69	Dichlorprop.
72	Diéthylamine.
78	Epichlorhydrine.
79	Ethylbenzène.
87	Isopropylbenzène.
88	Linuron.
90	MCPA.
91	Mécoprop.
93	Méthamidophos.
104	Propanil.
105	Pyrazon.
110	1,1,2,2 Tétrachloroéthane.
112	Toluène
120	1,1,2-Trichloroéthane.
123	1,1,2-Trichlorotrifluoroéthane.
128	Chlorure de vinyle
129	Xylènes
131	Atrazine
132	Bentazone

ANNEXE Vc2

SUBSTANCES SUSCEPTIBLES D'AVOIR DES EFFETS NÉFASTES POUR L'ENVIRONNEMENT VISEES À L'ARTICLE 32, PARAGRAPHE 3-17.

N° LISTE I directive (C.E.E.) n° 76/464	NOMS
14	Hydrate de chloral.
20	Chlorobenzène.
58	1,1-Dichloroéthane.
60	1,1-Dichloroéthylène.
61	1,2-Dichloroéthylène.
62	Dichlorométhane.
65	1,2-Dichloropropane.
119	1,1,1-Trichloroéthane.

ANNEXE VI

SUBSTANCES VISEES PAR L'ARTICLE 61 POUR LESQUELLES UN BILAN ANNUEL DES REJETS DANS L'AIR, L'EAU ET LES SOLS VINSI QUE DANS LES DÉCHETS EST À RÉALISER

N° CAS	N° CEE (*)	NOM ET SYNONYME
75-07-0	605-003-00-6	Acétaldéhyde (Aldéhyde acétique-Ethanal).
74-90-8	006-006-00-X	Acide cyanhydrique.
7664-39-3	009-002-00-6 ou 003-00-1	Acide fluorhydrique (Fluorure d'hydrogène).
107-13-1	608-003-00-4	Acrylonitrile.
50-00-0	605-001-00-5	Aldéhyde formique (Formaldéhyde).
1344-88-1		Aluminium (oxyde d') sous forme fibreuse.
7664-41-7	007-001-00-5	Ammoniac.
62-53-3	612-008-00-7	Aniline.
7440-36-0		Antimoine et composés.
7440-38-2	033-001-00-X	Arsenic et composés.
71-43-2	601-020-00-8	Benzène.
92-87-5	612-042-00-2	Benzidine (4,4'-diaminobiphényle).
50-32-8	601-032-00-3	Benzo[a]pyrène (Benzo[d,e,f]chrysène).
7440-41-7	004-001-00-7	Béryllium (Glucinium).
106-99-0	601-013-00-X	1-3 Butadiène.
7440-43-9		Cadmium et composés.
7782-50-5	017-001-00-7	Chlore.
67-66-3	602-006-00-4	Chloroforme (Trichlorométhane).
74-87-3	602-001-00-7	Chlorométhane (Chlorure de méthyle).
75-01-4	602-023-00-7	Chlorure de vinyle (Chloroéthylène).
7440-47-3		Chrome et composés.
7440-48-4	027-001-00-9	Cobalt et composés.
1319-77-3	604-004-00-9	Crésol (mélanges d'isomères).
7440-50-8		Cuivre et composés.
96-12-8	602-021-00-6	1,2-Dibromo-3-chloropropane.
106-93-4	602-010-00-6	1,2-Dibromoéthane (Dibromure d'éthylène).
91-94-1	612-068-00-4	3,3'-Dichlorobenzidine.
107-06-2	602-012-00-7	1-2 Dichloroéthane (Chlorure d'éthylène).
75-09-2	602-004-00-3	Dichlorométhane (Chlorure de méthylène).
96-23-1	602-064-00-0	1,3-Dichloro-2-propanol.
123-91-1	603-024-00-5	1-4 Dioxane.
106-89-8	603-026-00-6	Epichlorhydrine (1-Chloro-2,3-époxypropane). Étain et composés.
151-56-4	613-001-00-1	Ethylèneimine (Aziridine).
7782-41-4	009-001-00-0	Fluor et composés.
118-74-1	602-065-00-6	Hexachlorobenzène.
302-01-2	007-008-00-3	Hydrazine.
7439-96-5		Manganèse et composés.
7439-97-6	080-001-00-0	Mercure et composés.
67-56-1	603-001-00-X	Méthanol (Alcool méthylique).
101-14-4	612-078-00-9	MOCA.
91-59-8	612-022-00-3	2-Naphtylamine.
7440-02-0	028-002-00-7	Nickel et composés.
79-46-9	609-002-00-1	2-Nitropropane.
542-88-1	603-046-00-5	Oxyde de bischlorométhyle

N° CAS	N° CEE (*)	NOM ET SYNONYME
75-21-8	603-023-00-X	Oxyde d'éthylène (Oxiranne)
75-56-9	603-055-00-4	Oxyde de propylène (1-2 époxypropane).
108-95-2	604-001-00-2	Phénol.
7439-92-1		Plomb et composés
77-78-1	016-023-00-4	Sulfate de diméthyle
75-15-0	006-003-00-3	Sulfure de carbone.
7783-06-4	016-001-00-4	Sulfure d'hydrogène
127-18-4	602-028-00-4	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène).
56-23-5	602-008-00-5	Tétrachlorure de carbone (Tétrachlorométhane).
79-01-6	602-027-00-9	Trichloroéthylène
7440-66-6	030-001-00-1	Zinc et composés

(*) Se référer à l'annexe I de la directive 91/325/C.E.E. de la commission, du 1^{er} mars 1991, portant douzième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/C.E.E. du conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

ANNEXE VII

TITRES 4.3 ET 7.1 DE LA NORME NFU 44-041 RELATIVE AUX BOUES DES OUVRAGES DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES URBAINES (ARTICLE 36)

4.3. Teneurs en éléments-traces.

Les teneurs des boues en certains éléments sont à comparer aux valeurs de référence suivantes, en milligrammes par kilogramme (mg/kg) de matière sèche, pour respecter les prescriptions d'utilisation (voir chapitre 7) :

Cadmium	20
Chrome	1 000
Cuivre	1 000
Mercuré	10
Nickel	200
Plomb	800
Sélénium	100
Zinc	3 000
Chrome + cuivre + nickel + zinc	4 000

Aucune teneur des boues en l'un de ces éléments-traces ne doit excéder le double de la teneur de référence correspondante, de même que pour la somme des teneurs en chrome, cuivre, nickel et zinc.

7.1.1. Dose et fréquence d'apport des boues d'épuration.

7.1.1.1. Les quantités de boues épandues, compte tenu de leurs conditions d'application, doivent être telles qu'elles ne conduisent pas à un accroissement notable de l'azote lessivable.

7.1.1.2. Quantité maximale d'application.

Ne pas épandre plus de ... tonnes de matière sèche par hectare sur une période de dix ans.

Remarque : la quantité maximale d'application à figurer ci-dessus doit être évaluée comme suit :

Calculer les rapports :

$$\frac{\text{valeur de référence}}{\text{teneur déclarée}}$$

pour chaque élément-trace cité au chapitre 4.3 et pour la somme (chrome + cuivre + nickel + zinc).

Soit k la valeur du plus petit rapport obtenu.

Si k est inférieur à 0,5, la boue considérée n'entre pas dans le domaine d'application de la présente norme (cas d'une boue dont la teneur en élément(s)-trace(s) excède le double de la valeur de référence correspondante).

Si k est supérieur ou égal à 0,5, la quantité maximale d'application est fixée à (30 x k) t/ha sur une période de dix ans.

7.1.2. Protection des sols.

7.1.2.1. Les teneurs en éléments-traces des sols doivent être déterminées avant le premier épandage de boues, puis tous les dix ans.

7.1.2.2. Les boues ne doivent pas être épandues sur les sols dont les teneurs en un ou plusieurs éléments-traces excèdent les valeurs suivantes en milligrammes par kilogramme de terre sèche (1) :

Cadmium	2
Chrome	150
Cuivre	100
Mercuré	1

Nickel.....	50
Plomb.....	100
Sélénium.....	10
Zinc.....	300

7.1.2.3. Les boues ne doivent pas être épanchées sur des sols dont le pH conduit à une forte mobilité des éléments-traces. Veiller à cette fin à ce que, après l'épandage des boues, le pH du sol ne soit pas inférieur à 6.

(1) Teneurs en éléments totaux, extraits selon les méthodes correspondantes décrites dans les normes de la classe X 31.

Arrêtés portant homologation de matériels de chantiers (limitation du niveau sonore)

NOR : ENVPS320103A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 20 janvier 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Dynapac Heavy Equipment AB (Suède), représenté en France par Dynapac S.N.C., Z.I. rue de l'Industrie, B.P. 48, 77220 Tourman-en-Brie.

Désignation de l'engin : compacteur tandem vibrant ; marque et type : Dynapac, type CC 142.

Marque et type du moteur : Deutz, type F 3 L 1011 ; puissance et régime nominaux : 30 kW à 2 800 tours par minute.

NOR : ENVPS320104A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 20 janvier 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Dynapac Heavy Equipment AB (Suède), représenté en France par Dynapac S.N.C., Z.I. rue de l'Industrie, B.P. 48, 77220 Tourman-en-Brie.

Désignation de l'engin : compacteur mixte vibrant ; marque et type : Dynapac, type CC 142 C.

Marque et type du moteur : Deutz, type F 3 L 1011 ; puissance et régime nominaux : 30 kW à 2 800 tours par minute.

NOR : ENVPS320105A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 20 janvier 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Dynapac GmbH (République fédérale d'Allemagne), représenté en France par Dynapac S.N.C., Z.I. rue de l'Industrie, B.P. 48, 77220 Tourman-en-Brie.

Désignation de l'engin : finisseur ; marque et type : Dynapac, type F 8 W.

Marque et type du moteur : Deutz, type BF 4 M 1012 ; puissance et régime nominaux : 54 kW à 2 300 tours par minute.

NOR : ENVPS320106A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 20 janvier 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : FMC Link Belt (Etats-Unis), représenté en France par Presspali France, immeuble Le Bonaparte, centre d'affaires Paris-Nord, 93153 LE BLANC-MESNIL CEDEX.

Désignation de l'engin : pelle à câbles ; marque et type : Link Belt, type LS 318, numéro de série 21 G 3-646 B.

Marque et type du moteur : General Motor, type 6/71 N, numéro de série 6 A 271857 A 1063-7008 ; puissance et régime nominaux : 155 kW à 2 100 tours par minute.

NOR : ENVPS320107A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 5 février 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Ingersoll Rand ABG (République fédérale d'Allemagne), représenté en France par ABG France, 31, avenue des Frères-Montgolfier, Z.I., 69680 Chassieu.

Désignation de l'engin : finisseur sur pneumatiques ; marque et type : ABG, type TITAN 455.

Marque et type du moteur : Deutz, type F 6 L 913 ; puissance et régime nominaux : 79 kW à 2 150 tours par minute.

NOR : ENVPS320108A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 5 février 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Moxy Trucks A/S (Norvège), représenté en France par Komatsu Europe, 21-29, rue du Clos-Reine, B.P. 352, 78410 Aubergenville.

Désignation de l'engin : tombereau articulé ; marque et type : Komatsu, type HA 250-3.

Marque et type du moteur : Komatsu, type S 6 D 125 ; puissance et régime nominaux : 179 kW à 2 200 tours par minute.

NOR : ENVPS320109A

Par arrêté du ministre de l'environnement en date du 5 février 1993, est homologué, quant à l'intensité sonore des bruits aériens émis, conformément aux dispositions de l'arrêté du 11 avril 1972, le matériel ci-après désigné :

Constructeur : Moxy Trucks A/S (Norvège), représenté en France par Komatsu Europe, 21-29, rue du Clos-Reine, B.P. 352, 78410 Aubergenville.

Désignation de l'engin : tombereau articulé ; marque et type : Komatsu, type HA 270-3.

Marque et type du moteur : Komatsu, type S 6 D 125 ; puissance et régime nominaux : 179 kW à 2 200 tours par minute.

MINISTÈRE DE L'ÉQUIPEMENT, DU LOGEMENT ET DES TRANSPORTS

Décret n° 93-608 du 25 mars 1993 pris en application de la loi d'orientation pour la ville (n° 91-662 du 13 juillet 1991) et relatif à l'exercice par l'Etat du droit de préemption urbain par substitution

NOR : EQUUS300143D

Le Premier ministre,

Sur le rapport du ministre de l'équipement, du logement et des transports,

Vu le code de l'urbanisme, et notamment les articles L. 211-1 et suivants ;

Vu le code de la construction et de l'habitation, et notamment les articles L. 302-5 et L. 302-5-1 ;

Le Conseil d'Etat (section des travaux publics) entendu,

Décète :

Art. 1^{er}. - Il est inséré dans le chapitre 1^{er} du titre 1^{er} du livre II de la deuxième partie (Réglementaire) du code de l'urbanisme les articles R. 211-9 à R. 211-12 ainsi rédigés :

« Art. R. 211-9. - Lorsque le préfet constate qu'une commune entre dans le champ d'application de l'article L. 302-5-1 du code de la construction et de l'habitation, il peut décider d'exercer par substitution au nom de l'Etat le droit de préemption urbain. Il notifie alors sa décision par lettre recommandée avec accusé de réception ou déposée contre décharge au maire de la commune concernée et demande que lui soit communiquée la copie des déclarations d'intention d'aliéner déposées en mairie et établies en application des articles R. 213-5 et R. 213-15 ainsi que des propositions d'acquisitions faites en application de l'article R. 211-7.

« Une copie de la lettre adressée au maire est envoyée par le préfet au titulaire du droit de préemption quand il ne s'agit pas de la commune, au directeur départemental des services fiscaux, au Conseil supérieur du notariat, au barreau constitué près le tribunal de grande instance dans le ressort duquel est institué le droit de substitution et au greffe du même tribunal.

« La décision préfectorale d'exercer par substitution le droit de préemption urbain est affichée dans la mairie de la commune concernée pendant un mois. Mention en est insérée dans

ANNEXE II :

DECLARATIONS DES REJETS

ATMOSPHERIQUES DE L'INDUSTRIE

DUNKERQUOISE

Rejets atmosphériques estimés de l'année 1991 (extrait du rapport D.R.I.R.E. de juin 1992)

ENTREPRISES	IMPLANTATION	REJETS EN TONNES PAR AN (2)					
		SO ₂	NO _x	PS	COV	HCl	Fluor
II - PETROLE ET DERIVES							
B.P. ELF	Dunkerque	4 442	354	195			
Copenor GIE	Mardyck	1 463	322				
Total Raffinage Distribution	Loon-Plage	7 270	1 513	302	427		
III - USINES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES							
U I O M	Petite-Synthe	131	174	134		523	
U I O M	St-Georges.AA	30	40	215		117	
IV - CENTRALE THERMIQUE							
E.D.F.	Dunkerque	2 412	932	13			
V - CIMENTERIE							
Lafarge Fondu International	Mardyck	2 399	253	48			
VI - METALLURGIE - SIDERURGIE - COKERIE							
Sollac	Dunkerque	13 797	9 908	9 100			
Sollac	Mardyck	640	142	30			10
G.T.S.	Grande-Synthe	333	133				
Aluminium Dunkerque (3)	Loon-Plage-Gravelines	45	9				
Ascometal	Leffrinckoucke	1	165	840			
Valdunes	Leffrinckoucke	24					
Chromeupe	Gravelines	100		40			
Dunkerque Electrometallurgie	Gravelines	50		10			
VII - AGRO-ALIMENTAIRE							
Cedol	Cappelle-La-Grande						294
Cereol	Cappelle-La-Grande	49	19				
Ringo	Grande-Synthe	34	9				
VIII - STOCKAGE D'HYDROCARBURES (1)							
DPC	Saint-Pol-Sur-Mer					13	
Stocknord	Mardyck					10	
APF	Gravelines					68	
CPA Dépôt UNICAN	Dunkerque						
IX - CENTRALE D'ENROBAGE							
S.D.M.E.	Petite-Synthe			2			
TOTAL		33 210	14 464	10 929	518	650	

(1) Total Raffinage distribution est déjà comptabilisé en II (pétrole et dérivés)

(2) Valeurs arrondies à l'unité

(3) Démarrage effectif en 1992

Rejets atmosphériques estimés de l'année 1992 (extrait du rapport D.R.I.R.E. de juin 1993)

ENTREPRISES	IMPLANTATION	REJETS EN TONNES PAR AN (2)					
		SO2	NOx	PS	COV	HCl	Fluor
I - CHIMIE ET PARACHIMIE							
ASTRA	Dunkerque				6		
II - PETROLE ET DERIVES							
B.P. ELF	Dunkerque	4 476	352	196			
Copenor GIE	Mardyck	1 909	837	16			
Total Raffinage Distribution	Loon-Plage	8 871	1 576	377	277		
III - USINES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES							
U I O M	Petite-Synthe	137	183	120		548	
U I O M	St-Georges/AA	34	45	254		135	
IV - CENTRALE THERMIQUE							
E.D.F.	Dunkerque	1 065	864	6			
V - CIMENTERIE							
Lafarge Fondu International	Mardyck	2 505	273	17			
VI - METALLURGIE - SIDERURGIE - COKERIE							
Sollac	Dunkerque	13 534	9 206	7 581			
Sollac	Mardyck	688	143			16	
G.T.S.	Grande-Synthe	324	131				
Aluminium Dunkerque	Loon-Plage/Gravelines	2 159	38	109			100
Ascométal	Leffrinckoucke	1	157	100			
Valdunes	Leffrinckoucke	19	12				
Chromeupe	Gravelines	97		2			
Dunkerque Electrometallurgie	Gravelines	1		27			
SEAS	Grande-Synthe	125		11			
VII - AGRO-ALIMENTAIRE							
Cedol	Cappelle-La-Grande				252		
Cereol	Cappelle-La-Grande	19	18				
Chicorée Leroux	Bourbourg	54	10				
Ringo	Grande-Synthe	66	13				
VIII - STOCKAGE D'HYDROCARBURES (1)							
DPC	Saint-Pol-Sur-Mer					13	
Stocknord	Mardyck					99	
APF	Gravelines					68	
CPA Dépôt UNICAN	Dunkerque					30	
IX - CENTRALE D'ENROBAGE							
SCREG	Loon-Plage				5		
TOTAL		36 084	13 858	8 821	745	699	100

(1) Total Raffinage distribution est déjà comptabilisé en II (pétrole et dérivés)

(2) Valeurs arrondies à l'unité

Rejets atmosphériques estimés de l'année 1993 (extrait du rapport D.R.I.R.E. de juin 1994)

ENTREPRISES	IMPLANTATION	REJETS EN TONNES PAR AN (2)					
		SO2	NOx	PS	COV	HCl	Fluor
I - CHIMIE ET PARACHIMIE							
ASTRA	Dunkerque				9		
II - PETROLE ET DERIVES							
B.P. ELF	Dunkerque	4 480	345	191			
Copenor GIE	Mardyck	1 542	719	14			
Total Raffinage Distribution	Loon-Plage	9 370	1 711	386	954		
III - USINES D'INCINERATION D'ORDURES MENAGERES							
U I O M	Petite-Synthe	138	184	260		552	
U I O M	St-Georges/AA	32	45	400		129	
IV - CENTRALE THERMIQUE							
E.D.F.	Dunkerque	1 663	1 032	18			
Compagnie Générale de Chauffe	Saint Pol sur Mer	342	38				
Centre hospitalier de Dunkerque	Dunkerque	1	4	2		4	
V - CIMENTERIE							
Lafarge Fondu International	Mardyck	1 833	226	29			27
VI - METALLURGIE - SIDERURGIE - COKERIE							
Sollac	Dunkerque	11 824	9 224	5 868			28
Sollac	Mardyck	296	108	14		9	
G.T.S.	Grande-Synthe	220	103				
Aluminium Dunkerque	Loon-Plage/Gravelines	2 456	39	182			102
Ascométal	Leffrinckoucke	1	146				
Valdunes	Leffrinckoucke	149	9				
Dunkerque Electrometallurgie	Gravelines	35		27			2
SEAS	Grande-Synthe	138		43			
VII - AGRO-ALIMENTAIRE							
Cereol	Cappelle-La-Grande	8	24				
Chicorée Leroux	Bourbourg	72	14				
Ringo	Grande-Synthe	74	15				
Euroaspartame	Gravelines		14				
VIII - STOCKAGE D'HYDROCARBURES (1)							
DPC	Saint-Pol-Sur-Mer					13	
Stocknord	Mardyck					99	
APF	Gravelines					68	
CPA Dépôt UNICAN	Dunkerque					30	
IX - CENTRALE D'ENROBAGE							
SCREG	Loon-Plage				2		
TOTAL		34 674	14 000	7 436	1 173	694	159

(1) Total Raffinage distribution est déjà comptabilisé en II (pétrole et dérivés)

(2) Valeurs arrondies à l'unité

ANNEXE III :

PROTOCOLE D'ANALYSE DES

HYDROCARBURES LOURDS

ET LEGERS

Protocole d'analyse des hydrocarbures légers

- * Colonne : Poraplot Q 24 m
- * Gaz vecteur : N₂
- * Pression : 0,6 bar
- * T° injecteur : 150° C
- * T° connecteur : 150° C
- * T° interface : 150° C
- * T° détecteur : 170° C
- * T° membrane en silicone : 180° C
- * Programmation de la T° de la colonne : démarrage à 35°C pendant 5 min; augmentation à raison de 5°C/min jusqu'à 150° et maintien pendant 10 min.

Protocole d'analyse des hydrocarbures lourds*

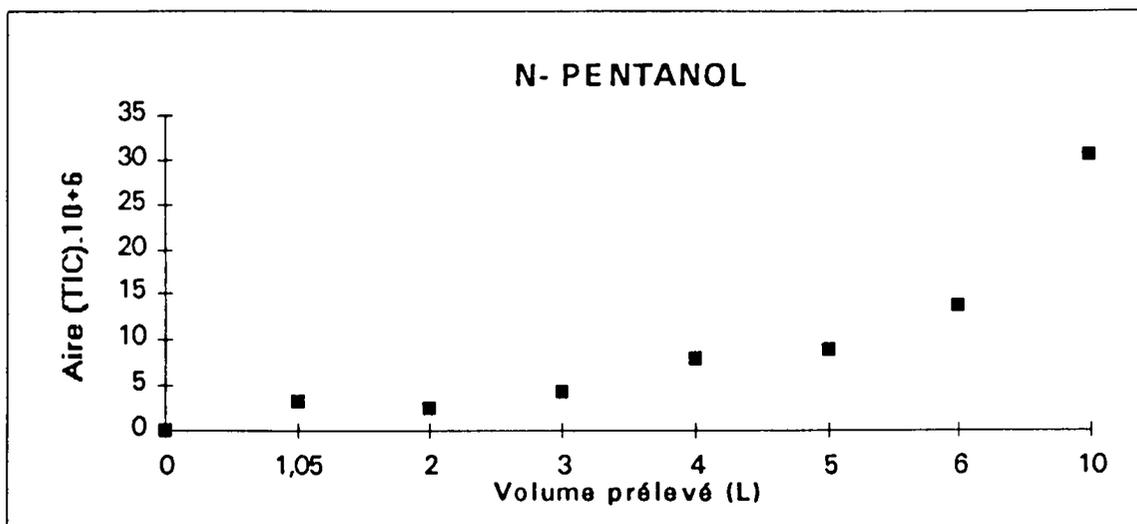
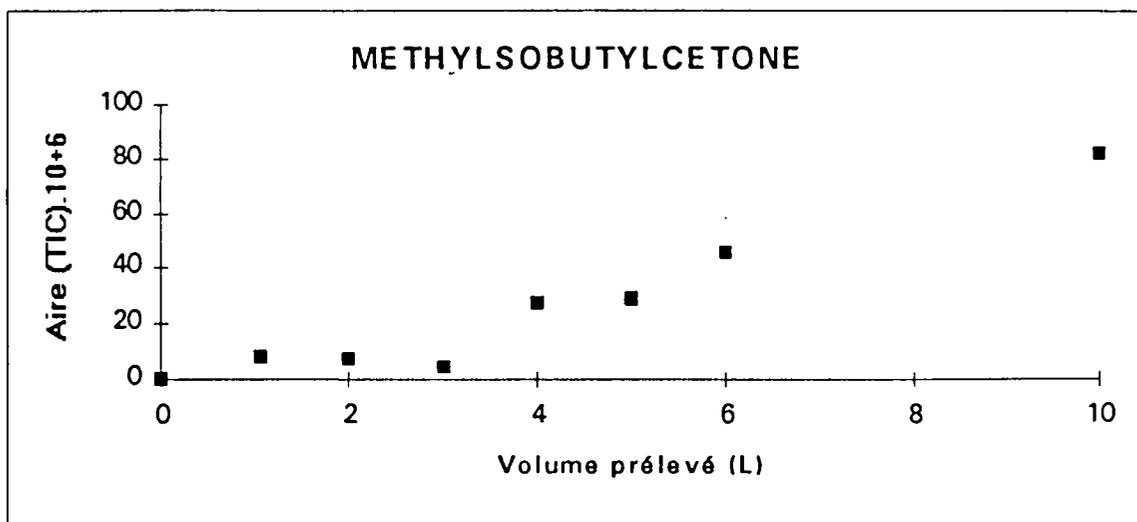
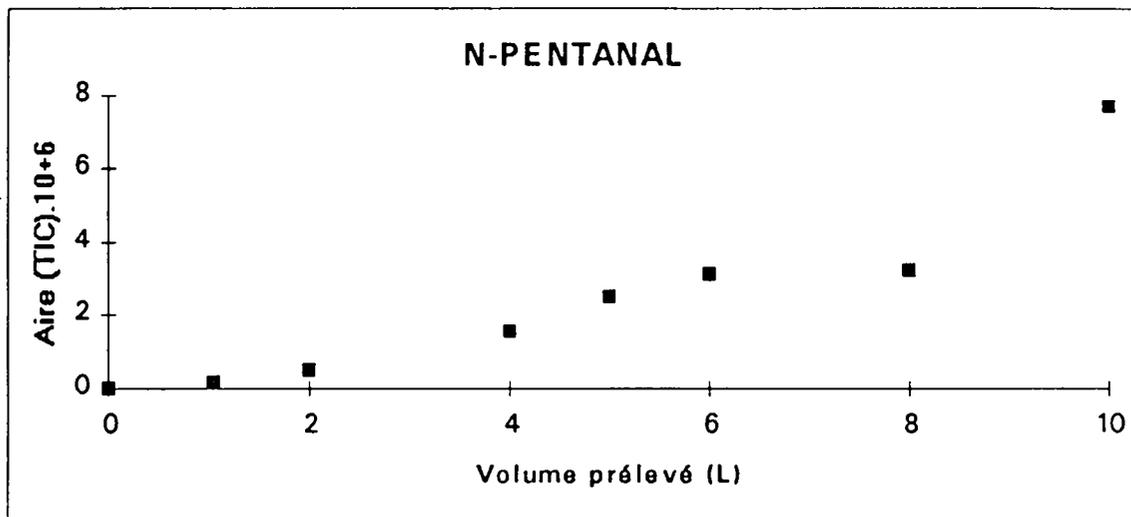
- * Colonne : DB5 -12,5 m x 0,32 mm x 0,25 µm
- * Gaz vecteur : (Air) 300 hPa
- * Détecteur : 170° C
- * Injecteur : 200° C
- * Connecteur : 200° C
- * Interface : 200° C
- * T° du désorbeur : 250° C
- * Durée de désorption : 2 min
- * Programmation de la T de la colonne : démarrage à 40°C, chauffage à 5°C/min → 220°C et maintient à 220°C pendant 20 min

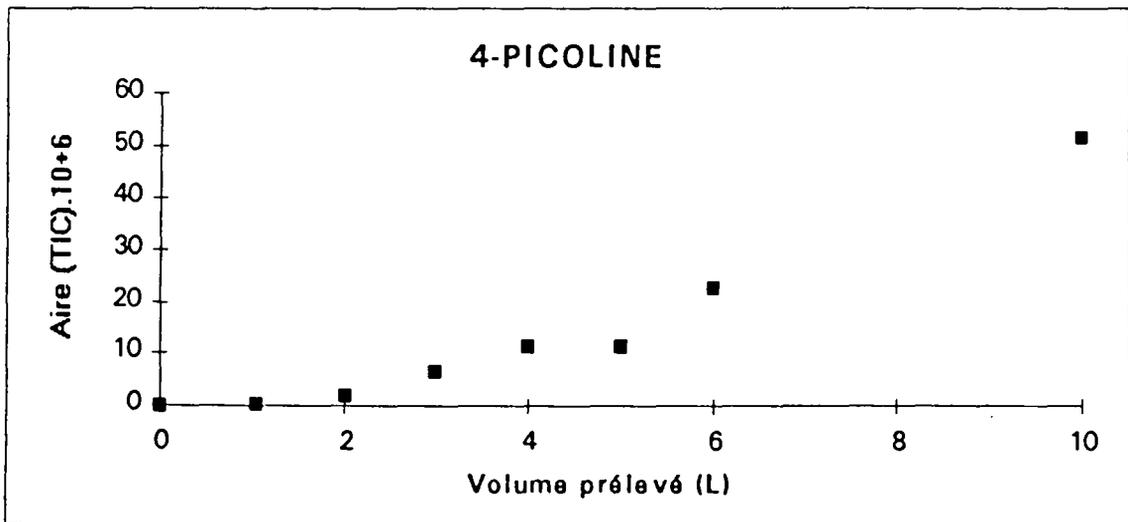
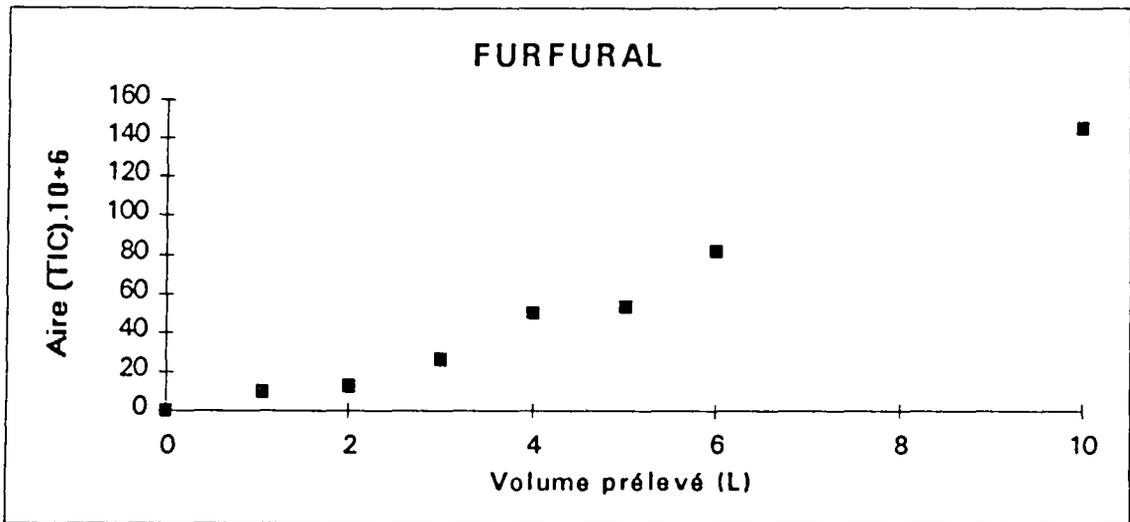
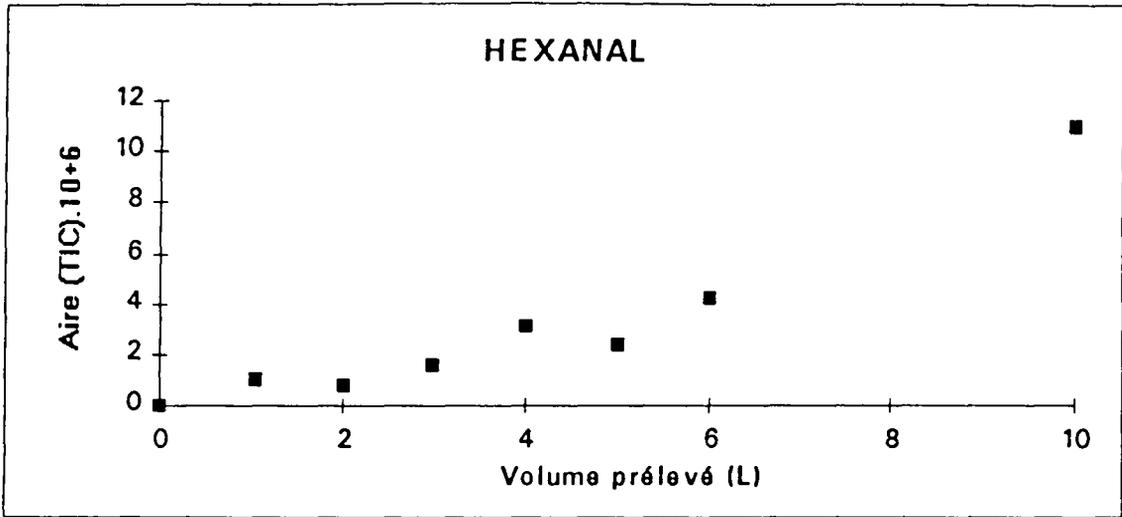
** Ces conditions sont valables pour les 2 modes d'injection : seringue et désorption thermique.*

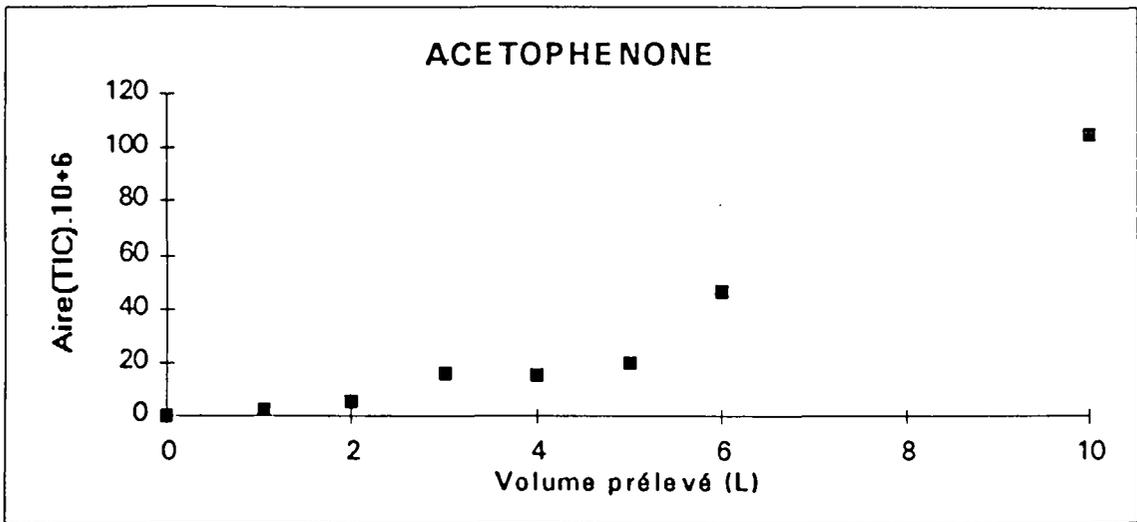
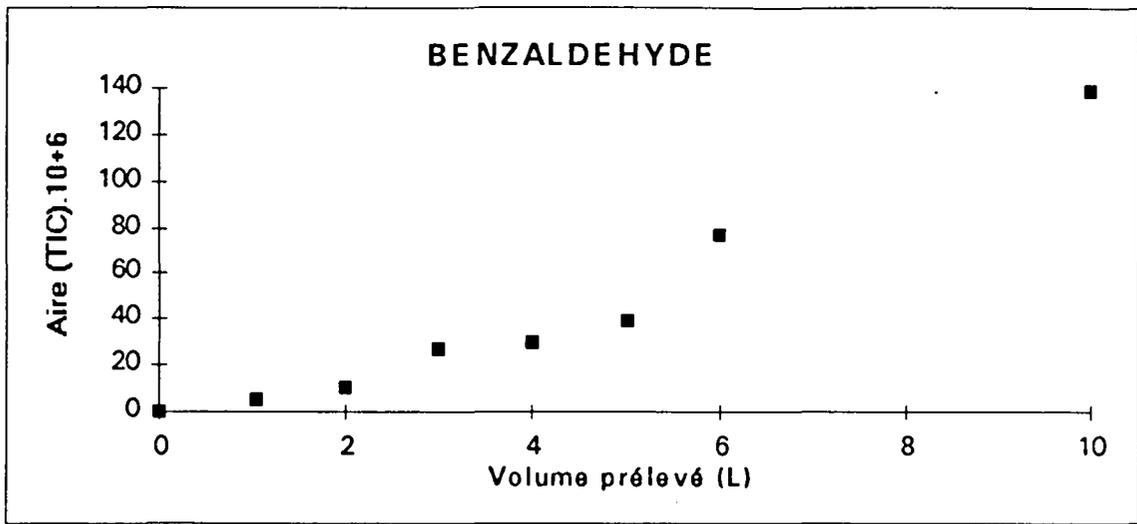
ANNEXE IV :

VOLUME DE PERCAGE DES

COMPOSES POLAIRES







ANNEXE V :

CAMPAGNE DE MESURES EFFECTUEE

DANS UNE USINE DE FABRICATION DE

BOITES DE BOISSONS METALLIQUES

Chaudière 1 : Cartouche 1

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	10	0,004	0,001	0,013
Alcane (C10)	56	0,020	0,007	0,074
Décane	14	0,005	0,002	0,019
Undécane	3	0,001	0,000	0,004
Dodécane	4	0,001	0,000	0,005
Total 1 =	88	0,032	0,012	0,116

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	74659	26,990	24,030	72,089
Chlorure de méthylène	212	0,077	0,045	0,045
1-Butanol	546	0,197	0,138	0,551
Méthylisobutylcétone	114	0,041	0,021	0,127
Toluène	13	0,005	0,003	0,019
Ehylbenzène	147	0,053	0,026	0,207
M-xylène	647	0,234	0,114	0,911
O-xylène	74	0,027	0,013	0,105
1, 2, 4- triméthylbenzène	127	0,046	0,020	0,178
Aromatique (C10H14)	9	0,003	0,001	0,013
Propenylbenzène	3	0,001	0,000	0,005
Méthylpropylbenzène	518	0,187	0,072	0,722
Diéthylbenzène	20	0,007	0,003	0,028
Menthatriène	7	0,002	0,001	0,009
Menthatriène	11	0,004	0,002	0,016
Naphtalène	18	0,007	0,003	0,026
Total 2 =	77126	27,882	24,491	75,052
Total 1 + 2 =	77214	27,914	24,503	75,168

Chaudière 1 : Cartouche 3

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Pentane	3794	1,372	0,984	4,92
Hexane	2837	1,025	0,616	3,69
Heptane	47	0,017	0,009	0,06
Nonane	34	0,012	0,005	0,04
Alcane (C10)	31	0,011	0,004	0,04
Total 1 =	6742	2,437	1,617	8,76

Aromatiques	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Benzène	32550	11,767	7,790	46,742
Toluène	1424	0,515	0,289	2,023
Ehylbenzène	162	0,058	0,028	0,228
M-xylène	1766	0,638	0,311	2,488
Styrène	96	0,035	0,017	0,138
O-xylène	182	0,066	0,032	0,256
Propylbenzène	12	0,004	0,002	0,017
1, 2, 4- triméthylbenzène	67	0,024	0,010	0,093
Aromatique (C10H14)	5	0,002	0,001	0,008
Méthylpropylbenzène	143	0,052	0,020	0,199
Butylbenzène	1	0,001	0,000	0,002
Diéthylbenzène	4	0,002	0,001	0,006
Total 2 =	36412	13,164	8,502	52,199
Total 1 + 2 =	43154	15,601	10,119	60,959

Chaudière 2 : Cartouche 1

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	95	0,041	0,014	0,125
Décane	82	0,036	0,011	0,108
Alcane en C11	5	0,002	0,001	0,007
Undécane	17	0,007	0,002	0,022
Total 1 =	199	0,086	0,027	0,262

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	956	0,415	0,308	1
Benzène	263	0,114	0,063	0
Toluène	346	0,150	0,070	0
M-xylène	3288	1,428	0,579	5
Styrène	8	0,003	0,001	0
O-xylène	301	0,131	0,053	0
Propylbenzène	57	0,025	0,009	0
1, 3, 5- triméthylbenzène	40	0,017	0,006	0
1, 2, 4- triméthylbenzène	487	0,211	0,076	1
2- Méthylpropylbenzène	16	0,007	0,002	0
Aromatique (C10H14)	40	0,017	0,006	0
Méthylpropylbenzène	292	0,127	0,041	0
1, 2- Diéthylbenzène	141	0,061	0,020	0
Butylbenzène	1	0,000	0,000	0
Diéthylbenzène	48	0,021	0,007	0
Diéthylbenzène	47	0,020	0,006	0
Menthatriène	39	0,017	0,005	0
Menthatriène	59	0,026	0,008	0
Total 2 =	6427,73	2,792	1	9
Total 1 + 2 =	6626,73	2,878	1,027	9,262

Chaudière 2 : Cartouche 3

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Octane	81	0,045	0,013	0,107
Nonane	49	0,027	0,007	0,065
Alcane (C10)	23	0,013	0,003	0,031
Décane	59	0,033	0,008	0,078
Alcane (C11)	5	0,003	0,001	0,006
Undécane	12	0,007	0,001	0,016
Dodécane	5	0,003	0,001	0,006
Tridécane	6	0,003	0,001	0,008
Tétradécane	7	0,004	0,001	0,009
Pentadécane	73	0,040	0,006	0,096
Hexadécane	7	0,004	0,001	0,009
Total 1 =	230	0,127	0,033	0,302

Chaudière 2 : Cartouche 3

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	4189	2,319	1,348	4,045
Benzène	301	0,167	0,072	0,432
Toluène	227	0,126	0,046	0,322
Ethylbenzène	402	0,223	0,071	0,566
M-xylène	2619	1,450	0,461	3,690
O-xylène	248	0,137	0,044	0,350
Propylbenzène	12	0,007	0,002	0,017
1, 3, 5- triméthylbenzène	43	0,024	0,007	0,060
Triméthylbenzène	39	0,022	0,006	0,055
1, 2, 4- triméthylbenzène	326	0,180	0,051	0,456
2- Méthylpropylbenzène	9	0,005	0,001	0,013
Aromatique (C10H14)	279	0,154	0,039	0,388
Méthylpropylbenzène	26	0,015	0,004	0,037
1, 2- Diéthylbenzène	88	0,049	0,012	0,123
Butylbenzène	9	0,005	0,001	0,013
Diéthylbenzène	25	0,014	0,004	0,035
Diéthylbenzène	22	0,012	0,003	0,031
Menthatriène	2	0,001	0,000	0,003
Menthatriène	4	0,002	0,001	0,005
Menthatriène	8	0,005	0,001	0,011
Total 2 =	8878,63	4,915	2,173	10,652
Total 1 + 2 =	9108,63	5,042	2,206	10,954

Séchoir 5 : cartouche 2

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	91	0,274	0,008	0,072
Alcane en C10	165	0,496	0,013	0,130
Alcane en C10	7	0,020	0,001	0,005
Décane	40	0,120	0,003	0,031
Undécane	7	0,022	0,001	0,006
Dodécane	8	0,024	0,001	0,006
Total 1 =	318	0,956	0,026	0,251

Séchoir 5 : cartouche 2

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
1-Butanol	1802	5,415	0,273	1,091
Méthylisobutylcétone	477	1,434	0,053	0,321
Toluène	399	1,199	0,049	0,340
Ethylbenzène	2044	6,145	0,216	1,728
M-xylène	8616	25,895	0,910	7,283
O-xylène	917	2,755	0,097	0,775
Propylbenzène	47	0,141	0,004	0,039
1, 3, 5- triméthylbenzène	411	1,235	0,038	0,345
Triméthylbenzène	140	0,421	0,013	0,118
1, 2, 4- triméthylbenzène	958	2,878	0,089	0,804
2- Méthylpropylbenzène	39	0,117	0,003	0,032
Aromatique (C10H14)	101	0,302	0,008	0,084
propenylbenzène	50	0,150	0,005	0,047
Méthylpropylbenzène	3691	11,092	0,308	3,085
Butylbenzène	33	0,099	0,003	0,027
Diéthylbenzène	95	0,287	0,008	0,080
Diéthylbenzène	90	0,269	0,007	0,075
Diéthylbenzène	17	0,050	0,001	0,014
Menthatriène	2	0,006	0,000	0,002
Menthatriène	14	0,043	0,001	0,012
Menthatriène	14	0,042	0,001	0,012
Naphtalène	26	0,078	0,002	0,023
Total 2 =	18178	54,635	1,820	15,246
Total 1 + 2 =	18496	55,600	1,850	15,500

Séchoir 8 : cartouche 3

Alcane	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	159	0,289	0,023	0,208
Alcane en C10	7	0,013	0,001	0,010
Alcane en C10	41	0,074	0,005	0,054
Décane	157	0,286	0,021	0,206
Alcane en C11	5	0,009	0,001	0,007
Undécane	5	0,009	0,001	0,007
Dodécane	15	0,027	0,002	0,020
Tridécane	6	0,011	0,001	0,008
Total 1 =	394	0,719	0,053	0,518

Séchoir 8 : cartouche 3

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	12028	21,943	3,871	11,614
Hydroperoxydehexyle	966	1,763	0,153	0,917
Toluène	230	0,420	0,047	0,327
Ethylbenzène	2285	4,168	0,402	3,219
M-xylène	2410	4,396	0,424	3,395
Styrène	111	0,202	0,020	0,159
O-xylène	441	0,804	0,078	0,621
Propylbenzène	49	0,089	0,008	0,068
1, 3, 5- triméthylbenzène	116	0,212	0,018	0,163
1, 2, 4- triméthylbenzène	655	1,196	0,102	0,918
2- Méthylpropylbenzène	17	0,032	0,002	0,024
Aromatique (C10H14)	68	0,124	0,009	0,094
Propenylbenzène	14	0,026	0,002	0,022
Méthylpropylbenzène	542	0,988	0,075	0,755
Tert-butylbenzène	202	0,368	0,028	0,281
Diéthylbenzène	101	0,185	0,014	0,141
Diéthylbenzène	95	0,172	0,013	0,132
Menthatriène	13	0,024	0,002	0,018
Menthatriène	30	0,054	0,004	0,041
Menthatriène	40	0,073	0,006	0,056
Total 2 =	20412,2	37,239	5,279	22,966
Total 1 + 2 =	20806	38,000	6,330	23,500

Ventilateur induction-décoration : cartouche 2

Alcane	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	139	2,538	0,020	0,183
Alcane (C10)	46	0,847	0,006	0,061
Alcane (C10)	6	0,116	0,001	0,008
Alcane (C10)	29	0,523	0,004	0,038
Décane	152	2,771	0,020	0,200
Undécane	49	0,901	0,006	0,065
Tridécane	5	0,084	0,000	0,006
Tétradécane	7	0,134	0,001	0,010
Pentadécane	9	0,164	0,001	0,012
Total 1 =	443	8,079	0,059	0,583

Ventilateur induction-décoration : cartouche 2

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	12489	227,60	4,02	12,06
Chlorure de méthylène	177	3,22	0,04	0,15
1-Butanol	6243	113,78	1,58	6,30
Méthylisobutylcétone	3930	71,62	0,73	4,40
Toluène	1478	26,93	0,30	2,10
Ethylbenzène	4858	88,54	0,86	6,84
M-xylène	7740	141,05	1,36	10,90
Styrène	9	0,17	0,00	0,01
O-xylène	1216	22,16	0,21	1,71
Propylbenzène	128	2,34	0,02	0,18
1, 3, 5- triméthylbenzène	544	9,92	0,08	0,76
Triméthylbenzène	523	9,53	0,08	0,73
1, 2, 4- triméthylbenzène	2407	43,86	0,37	3,37
2- Méthylpropylbenzène	70	1,27	0,01	0,10
Aromatique (C10H14)	198	3,61	0,03	0,28
Propenylbenzène	72	1,32	0,01	0,10
Butylbenzène	221	4,03	0,03	0,31
Méthylpropylbenzène	8592	156,58	1,20	11,97
Méthylpropylbenzène	592	10,79	0,08	0,82
Diéthylbenzène	428	7,79	0,06	0,60
Diéthylbenzène	418	7,62	0,06	0,58
Diéthylbenzène	32	0,59	0,00	0,05
Menthatriène	100	1,82	0,01	0,14
Menthatriène	176	3,21	0,02	0,25
Menthatriène	260	4,74	0,04	0,36
Menthatriène	12	0,22	0,00	0,02
Butenylbenzène	45	0,82	0,01	0,06
Aromatique (C11H16)	32	0,59	0,00	0,04
Aromatique (C11H16)	71	1,29	0,01	0,10
Aromatique (C11H16)	36	0,65	0,00	0,05
Naphtalène	422	7,69	0,06	0,62
Total 2 =	53520	975,36	11,30	65,97
Total 1 + 2 =	53963	983,50	11,40	66,50

Ventilateur de palettisation : cartouche 4

Alcane	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	598	6,541	0,052	0,471
Alcane en C10	166	1,813	0,013	0,131
Décane	796	8,709	0,063	0,628
Alcane en C11	142	1,556	0,010	0,112
Undécane	183	2,000	0,013	0,144
Alcane en C12	4	0,041	0,000	0,003
Dodécane	26	0,286	0,002	0,021
Tridécane	8	0,090	0,001	0,007
Tétradécane	10	0,113	0,001	0,008
Pentadécane	26	0,280	0,001	0,020
Hexadécane	13	0,143	0,001	0,010
Total 1 =	1973	21,571	0,157	1,556

Ventilateur de palettisation : cartouche 4

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Propanol	701	7,668	0,135	0,406
Acétone	23847	260,754	4,605	13,816
1-Butanol	23278	254,531	3,523	14,093
Méthylisobutylcétone	529	5,787	0,059	0,356
Toluène	6241	68,240	0,760	5,319
Ehylbenzène	19642	214,779	2,076	16,604
M-xylène	6469	70,737	0,684	5,469
O-xylène	2739	29,955	0,289	2,316
Propylbenzène	240	2,623	0,022	0,201
1, 3, 5-triméthylbenzène	1292	14,128	0,121	1,085
1, 2, 4-triméthylbenzène	3546	38,769	0,331	2,978
2- Méthylpropylbenzène	89	0,975	0,007	0,075
Aromatique (C10H14)	308	3,368	0,026	0,257
Propenylbenzène	90	0,989	0,009	0,077
Méthylpropylbenzène	3050	33,349	0,255	2,549
1, 2-Diéthylbenzène	612	6,693	0,051	0,512
Butylbenzène	371	4,053	0,031	0,310
Méthylpropylbenzène	623	6,812	0,052	0,521
Diéthylbenzène	542	5,929	0,045	0,453
Diéthylbenzène	534	5,834	0,045	0,446
Diéthylbenzène	26	0,283	0,002	0,022
Menthatriène	85	0,930	0,007	0,071
Menthatriène	185	2,022	0,015	0,155
Menthatriène	284	3,111	0,024	0,238
Aromatique, Alcène (C10)	43	0,475	0,004	0,037
Aromatique (C11H16)	3	0,038	0,000	0,003
Aromatique (C11H16)	33	0,361	0,002	0,027
Aromatique (C11H16)	73	0,797	0,006	0,061
Aromatique (C11H16)	2	0,017	0,000	0,001
Aromatique (C11H16)	8	0,092	0,001	0,007
Naphtalène	617	6,745	0,054	0,540
Total 2 =	96104	1050,845	13,242	69,005
Total 1 + 2 =	3024	1072,50	13,40	70,60

Refrigerateur decoration 1 : cartouche 2

Alcane	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	145	0,266	0,013	0,114
Alcane en C10	13	0,024	0,001	0,010
Alcane en C10	3	0,005	0,000	0,002
Alcane en C10	68	0,126	0,005	0,054
Alcane en C10	31	0,056	0,002	0,024
Décane	274	0,504	0,022	0,216
Alcane en C11	18	0,033	0,001	0,014
Alcane en C11	6	0,011	0,000	0,005
Alcane en C11	23	0,042	0,002	0,018
Alcane en C11	16	0,029	0,001	0,012
Alcane en C11	14	0,025	0,001	0,011
Undécane	85	0,156	0,006	0,067
Dodécane	19	0,035	0,001	0,015
Tridécane	18	0,034	0,001	0,014
Tétradécane	21	0,038	0,001	0,016
Pentadécane	26	0,048	0,001	0,021
Hexadécane	37	0,069	0,002	0,030
Total 1 =	714	1,312	0,056	0,563

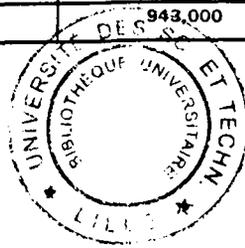
Refrigerateur decoration 1 : cartouche 2

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	658	1,209	0,127	0,381
Chloroforme	27	0,049	0,002	0,002
Benzène	42	0,077	0,006	0,036
Toluène	610	1,121	0,074	0,520
Ethylbenzène	263	0,484	0,028	0,223
M-xylène	1074	1,974	0,114	0,908
Styrène	49	0,089	0,005	0,042
O-xylène	135	0,248	0,014	0,114
Propylbenzène	29	0,054	0,003	0,025
Triméthylbenzène	91	0,167	0,008	0,076
2- Méthylpropylbenzène	6	0,010	0,000	0,005
Aromatique (C10H14)	6	0,011	0,001	0,005
Méthylpropylbenzène	58	0,107	0,005	0,049
1, 2- diéthylbenzène	15	0,028	0,001	0,013
Diéthylbenzène	4	0,008	0,000	0,004
Total 12 =	3067	5,635	0,389	2,402
Total 1 + 2 =	3781	6,950	0,445	2,960

Incinérateur : cartouche 1

Alcanes	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Nonane	6	0,6394	0,0009	0,008
Décane	29	3,1066	0,0038	0,038
Undécane	7	0,7287	0,0008	0,009
Tridécane	1	0,1082	0,0001	0,001
Tétradécane	1	0,1291	0,0001	0,002
Pentadécane	2	0,2166	0,0002	0,003
Total 1 =	35	3,746	0,005	0,046

Divers composés	[ng]	[g / heure]	[ppm]	[ppm C]
Acétone	5521	595,3890	1,7770	5,331
1-Butanol	1238	133,5396	0,3124	1,250
Toluène	185	19,9565	0,0375	0,263
Ethylbenzène	104	11,2624	0,0184	0,147
M-xylène	1028	110,8842	0,1811	1,449
Styrène	5	0,5247	0,0009	0,007
O-xylène	97	10,4236	0,0170	0,136
Propylbenzène	2	0,1859	0,0003	0,002
1, 2, 4- triméthylbenzène	155	16,6884	0,0241	0,217
Aromatique (C10H14)	24	2,5599	0,0033	0,033
Propenylbenzène	4	0,4654	0,0007	0,007
Méthylpropylbenzène	156	16,8125	0,0217	0,217
1, 2-Diéthylbenzène	61	6,5831	0,0085	0,085
Méthylpropylbenzène	35	3,7546	0,0049	0,049
Diéthylbenzène	32	3,4908	0,0045	0,045
Diéthylbenzène	27	2,8857	0,0037	0,037
Menthatrène	6	0,6516	0,0008	0,008
Menthatrène	11	1,1636	0,0015	0,015
Menthatrène	19	2,0014	0,0026	0,026
Total 2 =	8709	939,223	2,421	9,324
Total 1 + 2 =	8744	943,000	2,426	9,370



04 364 2 403