

50376
1998
49

Université de Lille I - USTL
UFR de Chimie

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I



Discipline : Spectroscopie, Molécules, Solides, Réactivité

présentée et soutenue publiquement

par

Muriel MAZZUCA

le 27 janvier 1998

**Quantification par mesures directes
d'émissions polluantes gazeuses
de divers grands process industriels,
et modélisation d'un panache réactif**

Directeur de thèse : JC Déchaux

Président du Jury	JC Déchaux	Université des Sciences et Technologies de Lille
Rapporteurs	P Foster	GRECA - Université Joseph Fourier de Grenoble
	JF Pauwels	Université d'Artois de Béthune
Examineurs	F Cazier	Université du Littoral de Dunkerque
	D Froelich	Renault SA - Boulogne Billancourt
	S Turrell	Université des Sciences et Technologies de Lille
	G Zasina	AINF Seclin



REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (URA CNRS 876) dirigé par **Monsieur LR Sochet**, Directeur de Recherches au CNRS, auquel j'exprime tous mes remerciements pour m'avoir acceptée dans son laboratoire.

Je tiens à remercier sincèrement :

- **Monsieur P Foster**, Professeur au Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Appliquée (GRECA) de l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail,
- **Monsieur JF Pauwels**, Professeur au Laboratoire de Physico-Chimie Appliquée (LPCA) de l'Université d'Artois de Béthune, pour avoir bien voulu être rapporteur de cette thèse,
- **Monsieur F Cazier**, Ingénieur de Recherches et Responsable du Centre Commun de Mesures (CCM) de l'Université du Littoral de Dunkerque, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude. Je lui adresse toute ma gratitude pour ses conseils et sa collaboration au cours des campagnes de mesures,
- **Monsieur D Froelich**, Habilité à Diriger les Recherches et Responsable du Projet « Qualité de l'Air » chez Renault SA à Boulogne Billancourt pour avoir examiné ce travail,
- **Madame S Turrell**, Professeur au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour avoir accepté d'être membre de ce Jury et je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance et toute mon amitié,
- **Monsieur G Zasina**, de la Direction Développement Marketing de l'AINF Seclin, d'avoir bien voulu critiquer ce travail et de faire partie de ce Jury.

Ce travail a été inspiré par **Monsieur JC Déchaux**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Ses compétences dans le domaine de la Pollution Atmosphérique m'ont permis de mener à bien cette étude. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour son aide et ses conseils qui se sont avérés précieux tout au long de ce travail.

Je remercie les personnes qui ont pris part aux campagnes de mesures et plus particulièrement celles qui travaillent au **CREID** (Centre de Recherches sur l'Environnement Industriel Dunkerquois) et à l'**AINF** (Association INterprofessionnelle de France) ainsi que tous les **chercheurs** permanents et non permanents de l'**équipe** et du **laboratoire** pour les conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je tiens à témoigner à l'ensemble du personnel du laboratoire toute ma gratitude pour le concours, le soutien et l'amitié qu'il m'a apporté. Je remercie tout particulièrement **Madame B Bailleul** pour son intérêt à la disparition de mes colonnes, son écoute et son réconfort, **Monsieur P Bartier** pour son humour et sa bonne humeur, **Monsieur JJ Lédée**, informaticien de génie, qui a toujours su résoudre les problèmes les plus compliqués à tous moments, **Mademoiselle M Lemenu** qui sait toujours trouver les outils les plus rares et les plus indispensables, **Monsieur B Lhoyez**, électronicien aux doigts de fée, pour m'avoir permis de « jouer avec ses nerfs », **Monsieur G Maille**, artiste verrier, pour son savoir faire et son soutien, **Monsieur H Trullard** pour son aide à la réalisation de pièces mécaniques et **Madame V Vilain**, secrétaire et reine de la tournure de phrase, pour sa disponibilité et sa serviabilité.

Je tiens à adresser ma plus grande gratitude et mes plus vifs remerciements à toute ma **famille** et plus particulièrement à mes **parents** qui m'ont épaulée et encouragée et sans lesquels je n'aurais jamais pu réaliser cette thèse, ainsi qu'à mes **amis** pour m'avoir soutenue. Je nommerais tout spécialement Agathe R, Alice G, Catherine S, David B, Judith D, Lionel L, Luc C, Marc B, Michèle T, Nathalie G, Nicolas C et Véronique B.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	12
CHAPITRE I	GÉNÉRALITÉS CONCERNANT LA
	POLLUTION ATMOSPHERIQUE.....
A. Evolution de la pollution atmosphérique en France	17
I. La pollution atmosphérique dans les années 1910 - 1980	18
II. La pollution atmosphérique de 1980 à 1990	19
III. La pollution atmosphérique actuelle.....	20
B. Données sur les différents polluants atmosphériques.....	21
I. Les polluants primaires	23
1. Le dioxyde de soufre	23
a. Origines.....	23
b. Evolution	23
c. Pollutions générées	24
d. Effets sur la santé.....	24
e. Valeurs limites.....	24
2. Les oxydes d'azote	25
a. Origines.....	25
b. Evolution	27
c. Pollutions générées	27
d. Effets sur la santé.....	28
e. Valeurs limites.....	28
3. Le monoxyde de carbone	29
a. Origines.....	29
b. Evolution	29
c. Pollution générée.....	30
d. Effets sur la santé.....	30
e. Valeurs limites.....	31

4. Les composés organiques volatils	31
a. Définitions	31
b. Origines	32
c. Evolution.....	33
d. Pollutions générées.....	33
e. Effets sur la santé	36
f. Valeurs limites	37
II. Les polluants secondaires	38
1. L'ozone	38
a. Origines.....	38
b. Formation dans la troposphère	38
c. Destruction de l'ozone dans la troposphère	41
d. Evolution	42
e. Pollutions générées	42
f. Effets sur la santé.....	42
g. Valeurs limites	43
2. Les autres polluants secondaires	43
a. Le nitrate de peroxyacétyle.....	44
b. Les acides nitreux et nitriques	45
c. Les acides sulfureux et sulfurique.....	47
d. Le peroxyde d'hydrogène.....	47
C. Impacts et conséquences de la pollution atmosphérique	48
I. Les smogs	48
II. L'effet de serre	49
III. Effets sur les végétaux	50
IV. Effets sur les matériaux	50
D. Législation et quantification des émissions industrielles	51
I. Législation	51
1. Actions concernant la qualité de l'air.....	51
2. Actions sur les installations classées	52
3. Actions concernant les véhicules	54
4. Actions internationales.....	54
II. Quantification des émissions industrielles	54
E. Conclusion	56

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET VALIDATION DE LA CHAÎNE DE PRÉLÈVEMENTS ET D'ANALYSE57

A. Introduction	58
B. Description du laboratoire mobile.....	58
I. Les normes.....	58
II. Description de la chaîne de prélèvement et d'analyse	60
1. Les lignes de transfert.....	60
2. La ligne analytique.....	63
3. Description des appareils de mesure.....	65
a. Généralités sur les principes de mesure existants	65
b. Principe de l'InfraRouge Non Dispersif (IRND)	66
c. Principe de la Détection par Ionisation de Flamme (FID).....	68
d. Détection magnéto dynamique	70
4. Traitement des données.....	71
III. Calcul de débit.....	71
IV. Etude des phénomènes d'interférences.....	76
C. Validation de notre chaîne de prélèvement et d'analyse.....	80
I. L'AINF	80
1. La société AINF	80
2. Description du laboratoire mobile de l'AINF	80
II. Campagne de validation	82
1. Description de la campagne.....	82
2. Résultats.....	83
3. Conclusion.....	90
D. Conclusion	92

CHAPITRE III	CAMPAGNES DE MESURES.....	93
A. Introduction		94
B. Fabrique de boîtes métalliques		94
I. Présentation.....		94
II. Procédé de fabrication.....		97
1. Le Front End		97
2. Le Back End.....		97
III. Mesures effectuées.....		98
IV. Résultats		98
1. Mesures de température, de pression et calculs d'humidité et de débit.....		99
2. Chaudières.....		99
a. Chaudière de la ligne 1 (33 cl) de fabrication.....		99
b. Chaudière de la ligne 2 (50 cl) de fabrication		101
c. Comparaison des deux chaudières.....		102
d. Conclusion.....		103
3. Fours de séchage.....		103
a. Four de séchage de la ligne 1 de fabrication		104
b. Four de séchage de la ligne 2 de fabrication		106
c. Conclusion		109
4. L'incinérateur.....		109
V. Récapitulatif des émissions du Front End et de l'incinérateur		111
VI. Conclusion.....		112
C. Usine sidérurgique.....		113
I. Présentation.....		113
1. La préparation des charges.....		113
2. La cokerie.....		114
3. Les hauts fourneaux.....		114
4. L'aciérie		115
5. La coulée continue.....		115
6. Les « finissages ».....		115
II. Mesures effectuées		116

III. Résultats	116
1. L'agglomération.....	116
a. Température, humidité et débit.....	117
b. Mesures effectuées à l'électrofiltre B en ppmV, ppmC et % V/V.....	117
c. Calculs d'émissions de l'électrofiltre B exprimées en kg/h.....	119
2. La cokerie.....	120
a. Température, humidité et débit.....	120
b. Batterie B1.....	121
c. Batterie B6.....	123
d. Comparaisons des batteries B1 et B6.....	126
e. Unité de dépollution de la batterie B6.....	129
3. L'aciérie.....	131
a. Température, humidité et débit.....	134
b. Unité de désulfuration.....	134
c. Halle de versée.....	137
IV. Inventaire d'émission.....	137
V. Conclusion.....	137
D. Cimenterie.....	138
I. Procédure de fabrication du ciment.....	138
1. Préparation des matières premières.....	138
a. Extraction.....	138
b. Préparation de la pâte.....	138
c. Préparation du « cru ».....	139
2. Cuisson et obtention du clinker.....	139
a. Principe.....	139
b. Le four.....	139
c. Préparation du clinker.....	140
d. Le clinker.....	140
3. Broyage : obtention du ciment.....	140
II. Utilisation des Résidus de Broyage Automobile (RBA).....	141
1. Pourquoi.....	141
2. Comment.....	142
III. Campagne de mesure préliminaire.....	142
IV. Campagne de mesure.....	145
1. Description des essais effectués.....	145
2. Température, humidité, pression et débit.....	145
3. Résultats.....	145
4. Comparaison des essais.....	149
5. Conclusion.....	151

E. Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM)	151
I. Généralités sur les UIOM.....	151
1. Présentation.....	151
2. Variabilité des émissions	152
3. Réglementation.....	152
II. Campagne de mesure dans une UIOM avec récupération d'énergie... 153	
1. Objectifs de la campagne	153
2. Présentation d'une l'UIOM avec récupération d'énergie.....	154
a. La fosse de stockage.....	154
b. Le four.....	155
c. Le système de refroidissement et de récupération d'énergie.....	155
d. L'équipement de traitement des fumées	156
e. La cheminée et le ventilateur d'extraction.....	156
3. Mesures effectuées	156
4. Résultats.....	156
a. Température des fumées, pression, humidité et débit.....	156
b. Concentrations des différentes molécules analysées.....	157
c. Emissions en kg/h de SO ₂ , NO et CO.....	159
5. Conclusion.....	159
III. Campagne de mesure dans une UIOM sans récupération d'énergie	160
1. Objectifs de la campagne	160
2. Présentation d'une l'UIOM sans récupération d'énergie.....	160
3. Mesures effectuées	161
4. Résultats.....	162
a. Température des fumées, pression, humidité et débit.....	162
b. Concentrations des différentes molécules analysées.....	162
c. Emissions en kg/h de SO ₂ , NO et CO.....	164
5. Conclusion.....	164
IV. Comparaison des deux UIOM.....	165
F. Approche simplifiée des mécanismes de formation du monoxyde d'azote.....	165
I. Introduction	165
II. Mécanismes de formation du monoxyde d'azote.....	166
1. Mécanisme du NO thermique	167
2. Mécanisme du NO précoce	168
3. Mécanisme du NO combustible.....	169
4. Mécanisme du N ₂ O intermédiaire	169

III. Tentative d'analyse des mécanismes de formation du monoxyde d'azote mis en jeu dans les procédés de fabrication rencontrés lors de nos campagnes de mesure.....	170
1. Fabrique de boîtes métalliques	170
a. Les chaudières.....	170
b. Les fours sécheurs.....	171
c. L'incinérateur	171
2. Usine sidérurgique.....	172
a. L'agglomération.....	172
b. La cokerie	172
c. L'aciérie.....	172
3. Cimenterie	173
4. Conclusion.....	173
G. Conclusion	173

CHAPITRE IV

MODÉLISATION D'UN PANACHE RÉACTIF INDUSTRIEL176

A. Introduction	177
B. Facteurs météorologiques.....	178
I. Structure de l'atmosphère	178
II. La hauteur de mélange.....	180
III. Notion de stabilité.....	181
C. Le mécanisme chimique.....	185
I. Les réactions thermiques.....	185
II. Les réactions photolytiques.....	186
D. Description du modèle RPM IV	188
I. Conception du modèle RPM IV	189
1. Définition d'un modèle LAGRANGIEN	189
2. Expansion du panache	190
a. Configuration du panache	190
b. Dispersion horizontale	192
II. Domaine d'utilisation du modèle.....	194
1. Applications	194
2. Limites du modèle.....	194

III. Données d'entrées nécessaires pour l'utilisation du modèle.....	195
1. Paramètres de contrôles du programme	195
2. Le mécanisme chimique	195
a. Les réactions thermiques.....	195
b. Les réactions photolytiques	196
3. Concentrations ambiantes ou pollution de fond.....	196
4. Les émissions des sources fixes	196
5. Les données météorologiques	197
E. Simulation des émissions d'une source fixe dans quatre cas académiques.....	197
I. Données d'entrées	197
1. Paramètres de contrôles	197
2. Mécanisme chimique	198
3. Les concentrations ambiantes.....	198
4. Sources d'émissions	199
5. Données météorologiques.....	199
a. Vitesse du vent, température et stabilité.....	199
b. Hauteur de mélange.....	200
II. Résultats.....	201
1. Concentrations ambiantes.....	202
2. Largeur de la masse d'air.....	204
3. Taille des cellules	204
4. Concentration en polluants primaires à l'intérieur du panache.....	205
5. Concentration en polluants secondaires à l'intérieur du panache.....	206
a. Concentration en dioxyde d'azote.....	206
b. Concentrations en ozone.....	207
III. Conclusion.....	209
 CONCLUSION GENERALE	 212
 BIBLIOGRAPHIE	 216
 ANNEXE.....	 231
 ANNEXE CONFIDENTIELLE	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique, comme celles des autres milieux susceptibles d'être pollués (eaux, sols, milieux biologiques, ...) résulte du déversement dans l'atmosphère de substances nocives qui proviennent de rejets gazeux issus de sources fixes (installations industrielles, chauffages domestiques, ...), et mobiles (automobiles, avions, ...).

Ces émissions polluantes sont soit directement nocives, soit peuvent le devenir par transformation en présence d'ultraviolets solaires. Elles sont surtout le fait de l'Homme et sont capables de modifier le milieu à l'échelle locale, régionale, nationale, voire mondiale.

Elles provoquent des dégâts sur la santé (fréquence plus élevée d'affections broncho-pulmonaires, allergies, bronchites chroniques, asthmes, cancers, ... chez les habitants des grandes villes), sur la végétation (lésions pigmentaires des feuilles, dépérissement des forêts, destructions des végétaux, ...) et sur les constructions (noircissement, corrosion, dégradation, ...).

Les pouvoirs publics sont devenus très sensibles à ce problème et cherchent à réduire ces émissions. Or, lutter contre la pollution, c'est avant tout connaître et quantifier le mieux possible ses différentes sources afin de définir des actions appropriées. Ainsi, depuis de nombreuses années, des recherches sont engagées pour lutter contre ces agressions afin de les réduire : surveillance des foyers de pollution, perfectionnement dans le raffinage du pétrole, réglage des moteurs à explosion, des chauffages domestiques, traitement des fumées industrielles.

De plus, la chimie troposphérique comporte des mécanismes très complexes de dispersion et de transformation des polluants précurseurs. C'est pourquoi des modèles de simulation de la physico-chimie troposphérique de plus en plus élaborés sont mis au point pour permettre d'évaluer l'importance des paramètres intervenant dans les processus de formation de cette pollution. Ces modèles sont capables d'estimer les concentrations ambiantes de polluants à partir de la connaissance des émissions des sources fixes et mobiles, des mécanismes chimiques et physiques de l'atmosphère, de la météorologie et de la topographie du lieu étudié.

C'est sur ces bases qu'il sera possible d'envisager les actions nécessaires pour réduire, voire prévenir la pollution et ses effets. Il est donc important d'obtenir des informations fiables et précises qui constitueront des bases de données indispensables pour

la mise en œuvre des modèles troposphériques et garantiront des résultats de simulation représentatifs de la réalité.

Il existe une grande incertitude sur les données d'émissions issues des sources fixes (TILDEN JW *et al.*, 1982), aussi nous voulons réaliser des mesures directes aux sources d'émissions de certaines installations afin de diminuer la marge d'erreur des résultats obtenus par simulation. Ces études ont nécessité l'utilisation d'un laboratoire mobile dont la chaîne de prélèvement et d'analyse a été validée avant d'entamer des campagnes de mesures dans différents sites industriels.

Ce mémoire a pour objet la réalisation d'une banque de données d'émissions de sources fixes qui permettra la simulation de cas réels dans le but d'observer l'effet des stratégies de contrôles.

Dans un premier temps, nous décrivons divers polluants de la troposphère classés selon leur origine, leur évolution, la pollution qu'ils génèrent, leur effets sur la santé ainsi que leur valeur limite fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).

Puis, nous effectuons une description, voulue critique, de notre méthodologie d'échantillonnage et d'analyse ainsi que sa validation dans le cadre d'un contrat ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) grâce auquel nous avons réalisé des campagnes de mesures en collaboration avec une équipe de professionnels spécialisés dans le prélèvement et l'analyse de polluants gazeux industriels. Cette partie du travail a nécessité des connaissances fondamentales pour la mise au point et l'application des techniques requises pour la quantification des émissions. Cette recherche fondamentale associée à une recherche plus appliquée est indispensable pour l'étude de la pollution atmosphérique qui implique d'établir des méthodologies précises et reproductibles de prélèvements d'espèces.

Ensuite, nous présentons les résultats de l'ensemble des campagnes de mesures que nous avons réalisées sur le terrain grâce à notre laboratoire mobile. Ils se rapportent à cinq types d'installations industrielles qui sont :

- une fabrique de boîtes métalliques,
- une usine sidérurgique,
- une cimenterie,
- une usine d'incinération d'ordures ménagères avec récupération d'énergie,
- une usine d'incinération d'ordures ménagères sans récupération d'énergie.

Pour chacune des installations citées, nous nous sommes efforcés de mettre en relation les émissions polluantes calculées avec les différentes étapes de la procédure de

fabrication. De plus, afin de constituer une banque de données d'émissions, nous calculons les émissions massiques des polluants en kg/h. Les résultats de ces calculs sont à caractère confidentiel et feront l'objet d'une partie annexe de ce mémoire pour respecter les clauses de confidentialité fixées par les industriels.

Enfin, dans une dernière partie, afin d'exploiter les résultats obtenus dans une usine sidérurgique nous avons modélisé un panache industriel dans quatre cas académiques représentant les saisons de l'année grâce au modèle RPM IV (Reactive Plume Model) de l'Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats Unis (US-EPA). Ce modèle simule la formation d'un panache et son interaction avec l'air ambiant suivant une trajectoire donnée. Le but de cette simulation est de pouvoir interpréter l'évolution des concentrations issues d'un panache réactif industriel à différentes époques de l'année.

Les objectifs de ce travail sont multiples :

- examiner de façon critique la méthodologie utilisée pour réaliser l'échantillonnage et l'analyse des émissions polluantes gazeuses,
- valider la chaîne de transfert et d'analyse d'un laboratoire mobile,
- corréler les émissions massiques aux procédures de fabrication d'une installation choisie,
- approvisionner une banque de données d'entrées qui servira à une utilisation scientifique interprétative et prédictive dans le but de diminuer la pollution atmosphérique.
- simuler l'évolution d'un panache industriel.

CHAPITRE I

GENERALITES CONCERNANT LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

A. Evolution de la pollution atmosphérique en France

Les épisodes graves de pollution survenus dans le passé, sont à l'origine d'études approfondies relatives à la pollution atmosphérique dans les basses couches de l'atmosphère, en particulier la troposphère comprise entre le sol et 12 km d'altitude.

La pollution atmosphérique peut être définie succinctement comme la conséquence de la présence dans l'air de substances à l'état gazeux ou particulaire, dont les teneurs ont des effets « nocifs » pour les hommes, les animaux, les végétaux et les constructions.

Les activités humaines sont les principales causes de l'introduction massive de substances toxiques dans l'atmosphère. Cependant il faut quand même noter que nombre de ces produits y sont déjà présents naturellement à l'état de traces. Ils proviennent notamment des volcans, des océans, des sols, des incendies de forêts, etc., et ils constituent la « pollution de fond » du globe.

La pollution atmosphérique est devenue un réel problème pour l'environnement à la fin du XIX^{ème} siècle, lorsque nous sommes entrés dans l'avènement de l'ère industrielle. Cependant sa présence avait bien antérieurement jalonné l'histoire. En effet, déjà au XII^{ème} siècle, le philosophe scientifique juriste M. MAIMONIDES écrivait « Comparer l'air des villes à l'air des déserts et des régions arides revient à comparer des eaux sales et boueuses à des eaux claires et pures. ».

En France, la pollution atmosphérique a commencé à être considérée comme une réelle nuisance autour des années 1910.

Depuis cette date, elle a constamment évolué. JP GARREC (1993) a distingué schématiquement trois grandes périodes suivant la nature de la pollution et sa localisation :

- une première période qui se situe approximativement entre 1910 et 1980,
- une deuxième période entre les années 1980 et 1990,
- une troisième période qui a débuté dès les années 1990.

I. La pollution atmosphérique dans les années 1910 - 1980

Trois grands polluants sont majoritaires durant cette période :

- le dioxyde de soufre (SO_2) provenant essentiellement de la combustion des charbons et des fuels,
- l'acide fluorhydrique (HF) formé lors du procédé de fabrication de l'aluminium par électrolyse,
- les oxydes d'azotes (NO_x) émis, à haute température, par les moteurs des industries et des transports.

Les concentrations de ces substances nocives ont été en augmentation jusqu'au milieu des années 1970, au cours desquelles le maximum de pollution atmosphérique en France a été enregistré.

Par la suite, si les niveaux de SO_2 et du HF ont régulièrement baissé (effet de l'amélioration des dispositifs d'épuration des gaz et aussi du renforcement de la législation sur les émissions de polluants), les concentrations en NO_x ont, en revanche, continué à augmenter (effet du développement des transports routiers).

En France, cette baisse des concentrations en SO_2 provient également d'un important recours aux centrales nucléaires pour la production d'électricité (70 % de la production). Néanmoins en 1989, cette tendance s'est momentanément inversée : en fait, cette période particulièrement sèche a entraîné une baisse de production des centrales hydroélectriques ainsi que des centrales thermonucléaires qui sont de grosses consommatrices d'eau de refroidissement. Par conséquent, la production d'électricité des centrales thermiques, grosses émettrices de SO_2 , a été plus forte.

Les polluants majoritaires de cette période se caractérisent par le fait qu'ils sont identiques aux substances émises par les différentes sources de pollution, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas de transformation dans l'atmosphère. Ils sont alors très concentrés et très caractéristiques, c'est-à-dire bien identifiés et effectivement reliés à la source de pollution. Ils entraînent une pollution locale qui se rencontre dans un périmètre peu étendu autour de la zone d'émission, située à une distance allant de quelques kilomètres à quelques dizaines de kilomètres.

II. La pollution atmosphérique de 1980 à 1990

Trois grandes familles de polluants sont prépondérantes dans l'air durant ces années :

- les photo-oxydants dont l'ozone (O_3) qui est le constituant le plus abondant et le plus nocif,
 - les dépôts acides, constitués des dépôts humides formés de H_2SO_4 (acide sulfurique) et de HNO_3 (acide nitrique) dans la pluie, le brouillard, la neige, les nuages, la rosée, et des dépôts secs composés des sulfates et des nitrates présents dans les gaz, les aérosols et les particules. Ces deux types de dépôts proviennent de l'oxydation du SO_2 et des NO_x , soit dans la phase humide, soit dans la phase sèche de l'atmosphère,
 - les dépôts azotés constitués des NO_x provenant essentiellement des combustions.
- Ils contribuent au phénomène d'acidification des sols.

A ces dépôts secs vient s'ajouter le NH_3 (ammoniac), issu des importants lisiers consécutifs aux élevages intensifs modernes. Il peut former avec les sulfates et les nitrates, des aérosols de sulfates ou de nitrates d'ammonium qui diminuent la visibilité.

Ces polluants proviennent de réactions complexes entre plusieurs éléments précurseurs. Ils sont peu concentrés et apparaissent loin des sources de pollution connues. De ce fait, ils sont peu caractéristiques c'est-à-dire difficiles à relier à des sources de pollutions classiques. De plus, ils sont répartis sur une grande surface, souvent d'une façon irrégulière et mal définie, à l'échelle d'une région, d'un ou de plusieurs pays (pollutions trans-frontières).

Les changements de cette période de pollution font apparaître deux types de polluants :

- les polluants émis directement par les sources de pollution (notamment le SO_2) même s'ils sont en nette diminution. Ils masquent la présence des polluants produits par réactions atmosphériques,
- les polluants formés par des réactions complexes dans l'atmosphère qui sont en augmentation continue. Ils sont principalement dus au trafic automobile et vont engendrer des photo-oxydants (O_3 , PAN, ...) qui favorisent, à leur tour, les dépôts acides, en accélérant l'oxydation des polluants directement émis par les sources de pollution.

III. La pollution atmosphérique actuelle

La pollution actuelle est caractérisée par des substances provenant de la pollution oxydante et de la pollution acide auxquelles s'ajoutent deux modifications de l'atmosphère :

- l'augmentation du flux UV-B solaire dont l'accroissement résulte de la destruction de la couche protectrice d'ozone stratosphérique par les chloro-fluoro-carbures (CFC) et le protoxyde d'azote (N₂O).

- l'augmentation continue du dioxyde de carbone (CO₂) : 250 ppm dans l'air avant l'ère industrielle et plus de 350 ppm aujourd'hui. La progression annuelle du CO₂ est actuellement de 0,5 %. Il provient avant tout de la combustion des combustibles fossiles. C'est le principal gaz contribuant à l'effet de serre, après la vapeur d'eau et le méthane.

Mais en plus du CO₂, d'autres gaz à l'état de traces dans l'atmosphère sont en continuelle augmentation (GARREC JP, 1993) :

Gaz	Concentration avant l'ère industrielle	Concentration actuelle	Progression annuelle	Origines principales
Ozone troposphérique	10 ppb	20 ppb	1 à 2 %	hydrocarbures, NO _x
CH ₄	1 ppm	2 ppm	1 %	riziculture, élevage
N ₂ O	300 ppb	310 ppb	0,25 %	engrais, industries
CFC	0 ppb	765 ppb	4 %	réfrigération, climatisation, propulseurs des aérosols

Tableau I-1 : Evolution temporelle de différents polluants

Ces polluants correspondent à l'augmentation de gaz déjà présents à l'état de traces dans l'atmosphère (à l'exception des CFC). Ils ont des durées de vie longues pouvant atteindre jusqu'à plusieurs dizaines d'années (à l'exception de l'ozone). De plus, ils ont un impact important au niveau du globe (OCDE, 1991) et sont à l'origine d'un effet de serre additionnel susceptible d'entraîner des modifications du système climatique terrestre (hausse de température, vents violents et élévation du niveau de la mer).

Heureusement, l'Homme est conscient de ces risques alarmants et tente depuis quelques années de lutter contre la pollution atmosphérique d'origine anthropique. Or, lutter contre la pollution atmosphérique c'est avant tout connaître et quantifier le mieux

possible les différentes sources fixes et mobiles de pollution afin de définir des actions appropriées.

B. Données sur les différents polluants atmosphériques

Les polluants atmosphériques classiques sont généralement considérés comme les plus abondants et ayant des incidences sur la santé humaine et l'environnement naturel. Les concentrations de ces polluants sont surveillées sur leur lieu de formation, c'est-à-dire au niveau des sources fixes d'émissions (industries, raffineries, etc.), ainsi que dans l'atmosphère. Il existe des lois qui obligent les exploitants à contrôler leurs rejets et qui chargent les municipalités de mettre en place des réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

Les principaux polluants soumis à surveillance sont des polluants primaires, tels que le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO_x), les Composés Organiques Volatils (COV) et le monoxyde de carbone (CO), et des polluants secondaires comme l'ozone (O_3) ou le nitrate de peroxyacétyle (PAN) ...

Les **polluants primaires** sont rejetés directement dans l'air. Ils sont soit issus de sources naturelles, soit produits par des activités humaines et industrielles. En revanche, des substances toxiques résultent de processus atmosphériques parfois complexes à partir de polluants primaires qualifiés de « précurseurs », ces produits sont alors appelés des **polluants secondaires**. La figure 1 nous montre quelques types de réactions atmosphériques.

Dans cette partie de notre travail, nous nous efforcerons de présenter les polluants primaires que nous avons mesuré au cours de cette étude grâce à notre laboratoire mobile, et certains polluants secondaires engendrés par ces polluants primaires.

Les polluants primaires mesurés sont le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils.

Les polluants secondaires sont l'ozone, le nitrate de peroxyacétyle, les acides nitreux et nitriques et les acides sulfureux et sulfuriques ainsi que le peroxyde d'hydrogène.

Nous nous attacherons à décrire leurs origines, leurs évolutions, les pollutions qu'ils génèrent c'est-à-dire leurs implications dans la chimie troposphérique et également leurs effets sur la santé. Nous indiquerons également les valeurs limites et guides, quand elles existent, de ces polluants.

Valeurs limites CEE : valeurs qui ont été fixées en vue de protéger la santé humaine. Elles doivent être respectées dans chaque site de mesure et ceci dans un délai précisé dans chaque directive.

Valeurs guides CEE : valeurs destinées à servir à la protection à long terme de l'environnement et à être utilisées comme seuils de référence pour l'établissement de régimes spécifiques à l'intérieur de zones déterminées.

Valeurs recommandées par l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) : valeurs qui visent la protection de la santé humaine (OMS, 1987).

Sources de pollution indirectes ou secondaires issues de réactions atmosphériques complexes

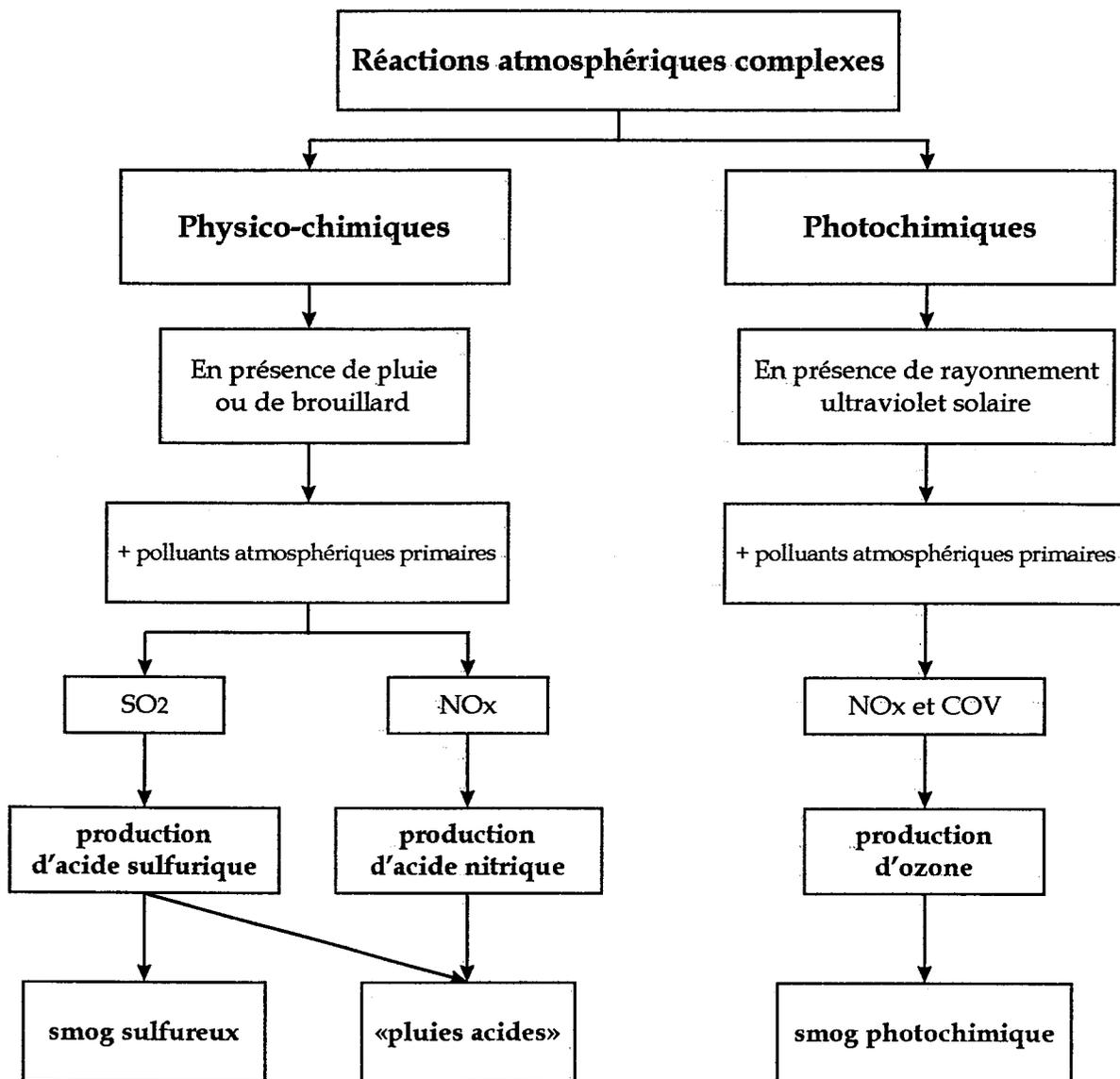


Figure I-1 : Quelques types de réactions atmosphériques

I. Les polluants primaires

1. Le dioxyde de soufre

a. Origines

Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux (SO₂) est un gaz suffoquant et irritant. Il est incolore, ininflammable et très soluble dans l'eau. Il est issu essentiellement de la combustion de combustibles fossiles contenant du soufre (fuels, charbons). Ce soufre est oxydé en SO₂ en quasi totalité dans la chambre de combustion et, dans une proportion très faible en anhydride sulfurique (SO₃).

En 1993, les émissions totales de SO₂ ont été estimées à 1 015 kt pour l'année (CITEPA, 1994). Elles proviendraient :

- ★ de la combustion (environ 67 % pour 87 % en 1980),
- ★ des procédés industriels (environ 17 %),
- ★ des transports (environ 16 %).

b. Evolution

Les années 1970 ont connu les niveaux les plus élevés d'émissions de SO₂, coïncidant avec une consommation plus forte des produits pétroliers et un taux de croissance économique moyen de l'ordre d'environ 10 % entre 1960 et 1975.

Plusieurs éléments ont contribué, et contribuent encore, à la baisse accentuée des émissions de SO₂ à partir des années 1980, notamment :

- des réglementations plus strictes concernant les émissions,
- l'abaissement de la teneur en soufre des produits pétroliers fixée par mesure gouvernementale,
- une diminution du fonctionnement des centrales au fuel au profit des centrales hydrauliques et nucléaires,
- le ralentissement de la croissance des activités économiques (CANH DQ, 1992),
- l'extension du gaz naturel à la place du charbon et du mazout pour le chauffage et l'utilisation ménagère.

De plus, si nous considérons les émissions de SO₂ sur les vingt dernières années, il a été observé en 1994 que le niveau des émissions totales de 1993 a été le plus bas enregistré (CITEPA, 1994).

c. Pollutions générées

En présence d'humidité, le SO_2 donne de l'acide sulfureux (H_2SO_3) qui s'oxyde lentement en acide sulfurique (H_2SO_4). Cet acide sulfurique contribue aux phénomènes des pluies acides.

De plus, les sulfates qui résultent de l'oxydation du SO_2 entrent dans la composition des particules fines (fumées noires) qui font aussi l'objet d'une attention particulière, car elles influent sur la formation des nuages, des brouillards et des précipitations qui tendent à réduire la visibilité. Le SO_2 et les fumées noires sont d'ailleurs liés en ce qui concerne leur réglementation (valeurs limites associées).

d. Effets sur la santé

A température ambiante élevée, le SO_2 et les particules en suspension (PS) augmentent le taux de mortalité en provoquant des affections respiratoires comme cela a été montré à Londres en 1952 où une nette augmentation des admissions hospitalières lors des pics de pollution a été remarquée (SHY CM, 1978 - FERGUSSON DM et al., 1985).

A des concentrations élevées, il provoque à court terme un accroissement des maladies respiratoires (toux, gêne respiratoire) et, à plus long terme, il augmente les risques de bronchite chronique. De plus, il contribue aux admissions hospitalières pour maladies respiratoires aiguës.

A des niveaux de concentration moins élevés, le taux de soufre est aussi en corrélation avec le nombre de décès consécutifs à des infections respiratoires, surtout parmi la population âgée et asthmatique (DERIENNIC F, 1989). Il altère les défenses pulmonaires et aggrave les maladies respiratoires et cardio-vasculaires préexistantes (LEDUC D, 1995).

e. Valeurs limites

Les valeurs guides recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) sont répertoriées dans le tableau suivant (OMS, 1987) :

	Valeurs	Temps d'exposition
Dioxyde de soufre en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	500	sur 10 minutes
	350	sur 1 heure
	125	sur 24 heures
	50	sur 1 année

Tableau I-2 : Valeurs recommandées par l'OMS pour le SO_2

Ces valeurs sont proches des valeurs guides de l'Union Européenne (tableau 3) émanant de la directive n° 80/779/CEE du 30 août 1980 et de la directive modificative n° 89/427/CEE du 21 juin 1989 (décret du 25 octobre 1991).

Le percentile 50 annuel des moyennes journalières est la valeur dépassée par 50 % des moyennes journalières de l'année (soit pendant 182 jours de l'année dans le cas où il y a eu un fonctionnement de 365 jours sans interruption).

Le percentile 98 annuel des moyennes journalières est la valeur dépassée par 2 % des moyennes journalières de l'année (soit pendant 7 jours de l'année dans le cas où il y a eu un fonctionnement de 365 jours sans interruption (STROEBEL R, 1994).

2. Les oxydes d'azote

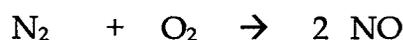
a. Origines

Le terme « oxydes d'azote » ou NO_x associe en général le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Il ne faut pas confondre ce terme avec celui de NO_y qui regroupe de façon plus large différentes molécules azotées (NO, NO₂, N₂O, N₂O₃ et N₂O₅).

Le NO est un gaz incolore et ininflammable dans l'air mais comburant. Il est toxique et s'oxyde dans l'air pour former du NO₂. Le NO₂ est un gaz roux également ininflammable.

Les oxydes d'azotes sont des polluants produits principalement par des processus de combustion à hautes températures. Ils proviennent :

- soit de l'oxydation d'une fraction de l'azote de l'air de combustion selon la réaction globale :



- soit de l'oxydation d'une fraction de l'azote des combustibles.

Les gaz de combustion contiennent exclusivement des oxydes d'azote sous forme de NO, la teneur en NO₂ est généralement très inférieure à 5 % (LE REST Y, 1994). Les résultats sont cependant exprimés en équivalent NO₂ de façon à tenir compte de l'oxydation ultérieure de ce gaz dans l'atmosphère.

Les émissions anthropiques d'oxydes d'azote sont estimées, en 1993, à 1 404 kt pour l'année (CITEPA, 1994). Elles proviendraient principalement :

- ★ des transports (environ 73 %),
- ★ de la combustion (environ 17 %),
- ★ des procédés industriels (environ 10 %).

DIRECTIVE EUROPEENNE relative à la QUALITE de l'AIR AMBIANT (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 Directive n° 80/779/CEE du 30 août 1980 et directive modificatrice n° 89/427/CEE du 21 juin 1989 (décret du 25/10/1991)

POLLUANTS	VALEURS LIMITES	VALEURS LIMITES ASSOCIEES	VALEURS GUIDES
-----------	-----------------	---------------------------	----------------

Fumées Noires

Percentile 50 des moy. 24h sur l'année tropique	80	si < 40	si > 40		40 à 60	moy. arith. annuelle	
Percentile 50 des moy. 24h sur l'hiver	130			si < 60	si > 60		
Percentile 98 des moy. 24h sur l'année tropique	250 *			si < 150	si > 150	100 à 150	moy. 24h

Dioxyde de soufre

Percentile 50 des moy. 24h sur l'année tropique		120	80				
Percentile 50 des moy. 24h sur l'hiver				180	130		
Percentile 98 des moy. 24h sur l'année tropique				350	250	100 à 150	moy. 24h

année tropique : du 01/04 au 31/03

hiver : du 01/10 au 31/03

* valeur qui ne doit pas être dépassée pendant plus de 3 jours

Tableau I-3 : Directive européenne concernant le SO₂

b. Evolution

Il est souvent admis que les émissions des NO_x dues aux sources fixes, comme les émissions de SO₂, tendent à diminuer durant ces 15 dernières années. En revanche, les émissions de NO_x dues aux sources mobiles ne cessent de croître. Leur part dans la contribution des émissions de NO_x est prépondérante (plus des $\frac{2}{3}$ des émissions totales). Cela contrecarre considérablement l'effet favorable de la baisse des émissions des sources fixes (de l'ordre de 50 % de 1980 à 1990 - CAHNDQ, 1992).

Nous pouvons cependant espérer une diminution de ces émissions puisqu'à partir du 1^{er} janvier 1993 toutes les voitures à essence nouvellement immatriculées sont équipées d'un catalyseur trois voies couplé à un système d'injection. Cette technologie permet de réduire, entre autre, d'environ 80 % à 85 % les émissions d'oxydes d'azote à l'échappement, à condition que les moteurs soient chauds (JOURMARD R et al., 1995). Toutefois, les émissions totales de NO_x n'ont été que de 4,5 % inférieures à celles de 1980.

c. Pollutions générées

Le NO issu d'une combustion subit rapidement une oxydation pour donner du NO₂ suivant la réaction :



Cependant, cette réaction est négligeable dans les conditions troposphériques car le NO réagit beaucoup plus vite avec les radicaux OH^{*} et HO₂^{*}.

Le NO₂ participe à des réactions complexes, moléculaires ou radicalaires. En effet, avec le SO₂, les NO_x sont à l'origine des dépôts acides (pluies acides).

Au contact de radicaux hydroxyles, le NO et le NO₂ sont convertis en acides nitreux (HNO₂) et nitriques (HNO₃).

De plus, avec d'autres constituants moléculaires (en particulier les hydrocarbures) et sous l'effet du rayonnement solaire (UV), ils constituent en tant que précurseurs une source importante de pollutions photochimiques et d'ozone troposphérique. Avec l'ozone, ils contribuent également au smog photochimique.

d. Effets sur la santé

Le NO₂ peut pénétrer profondément dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires (DE KERMIKRI I, 1995). Diverses études épidémiologiques autorisent à penser qu'il existe un risque de maladies respiratoires chroniques pour les populations sensibles (enfants, personnes âgées et asthmatiques) vivant à proximité des grandes voies de circulation (GOINGS SAJ et al., 1989). Le NO₂ apparaît aussi comme l'indicateur de pollution qui représente l'impact le plus élevé sur l'accroissement du nombre de visites médicales à domicile, et plus particulièrement pour des troubles asthmatiques.

De plus, une exposition à des teneurs élevées en NO₂ augmenterait les risques de sensibilisation de l'organisme humain aux pointes d'ozone (BATES DV, 1995). Cependant les études épidémiologiques consacrées aux effets de la pollution azotée sont particulièrement complexes en raison des interférences avec d'autres molécules qui entraînent des effets de synergie déjà décrits.

Le NO, quant à lui, traverse comme l'oxygène et le monoxyde de carbone, la barrière air-sang et se fixe sur l'hémoglobine, la rendant inapte au transport d'oxygène (MORIN C et al., 1996). Il constitue un gaz irritant toxique pour les voies respiratoires profondes. A concentrations élevées, il provoque avec NO₂, des effets graves (œdèmes pulmonaires, surinfections bronchiques et pneumonies).

A des concentrations moindres, une irritation des muqueuses nasales, des bronches et des yeux, ainsi que la constitution d'une maladie des voies respiratoires aériennes supérieures sont observées.

e. Valeurs limites

Les tableaux 4 et 5 nous donnent les valeurs recommandées par l'OMS (OMS, 1987) ainsi que les valeurs mentionnées dans la directive n° 85/203/CEE du 7 mars 1985 sur la qualité de l'air (décret n° 91-1122 du 5 octobre 1991) :

	Valeurs	Temps d'exposition
Oxydes d'azote en µg/m ³	400	sur 1 heure
	150	sur 24 heures

Tableau I-4 : Valeurs de l'OMS concernant les NOx

Dioxyde d'azote	Valeurs limites	Valeurs guides
Percentile 98 des moy. horaire sur l'année civile	200	135
Percentile 50 des moy. horaire sur l'année civile		50
valeurs en $\mu\text{g}/\text{m}^3$		

Tableau I-5 : Directive européenne concernant les NOx

3. Le monoxyde de carbone

a. Origines

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz inodore, incolore et sans saveur. Il est également inflammable et toxique.

Ce gaz provient de la combustion incomplète des combustibles et carburants. La formation du CO intervient comme étape intermédiaire dans le processus d'oxydation des hydrocarbures conduisant à la formation finale de dioxyde de carbone (CO₂). Le principal paramètre gouvernant les émissions de CO est la richesse du mélange carburé. En mélange riche, les concentrations de CO augmentent régulièrement avec la richesse du carburant, le défaut d'oxygène entraînant une combustion incomplète donc libération de CO et non de CO₂.

b. Evolution

Les émissions de CO ont baissé d'environ 20 % entre les années 1980 et 1990. Cette décroissance provient essentiellement de la « diésélisation » du parc automobile. En effet, les moteurs diesels fonctionnent toujours en mélange plus pauvre ce qui les rend moins émetteurs en CO que les moteurs à essence (DEGOBERT P, 1992).

De plus, cette diminution est également liée, comme cela a déjà été mentionné, au remplacement progressif des véhicules anciens non catalysés par des véhicules neufs pourvus d'un catalyseur trois voies. Compte tenu de l'évolution de la technologie, il est à supposer qu'un véhicule de l'an 2000 émettra près de 100 fois moins de CO qu'un véhicule

conçu dans les années 1970. Une partie de ces progrès résulte aussi de la diminution des consommations de carburant d'environ 35 % sur la même période (DOUAUD A, 1994).

Les émissions totales de CO en 1993 sont estimées à 6 811 kt pour l'année (CITEPA, 1994). Elles ont pour origine :

- ★ les transports (environ 86 %),
- ★ les procédés industriels (environ 12 %),
- ★ la combustion (environ 2 %).

c. Pollution générée

Plusieurs études montrent que le CO, dans certains cas particuliers de forte concentration, constitue un précurseur de l'ozone (SEXTON K *et al.*, 1983 - YONEMRURA S *et al.*, 1996). En atmosphère « propre », les radicaux OH[•] réagissent avec le CO suivant le cycle suivant :

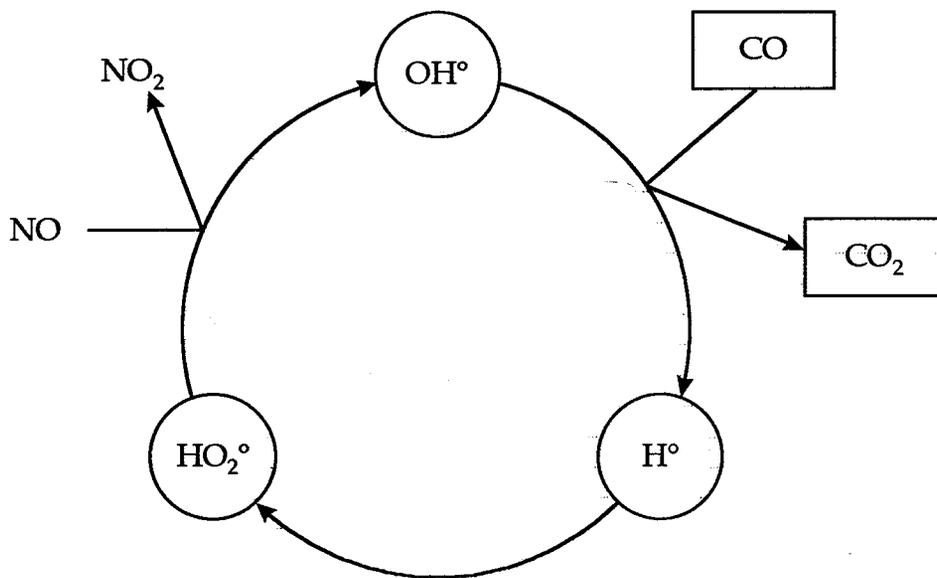


Figure I-2 : Cycle du CO en atmosphère "propre"

d. Effets sur la santé

Le CO a une faible densité qui lui permet de diffuser à travers la paroi des alvéoles pulmonaires. Ses propriétés toxiques tiennent essentiellement au fait qu'il puisse facilement

se combiner à l'hémoglobine du sang pour former la carboxyhémoglobine, dont l'affinité avec le CO est 200 fois plus élevée qu'avec l'oxygène.

A des taux importants et à doses répétées, il conduit à un manque d'oxygénation du système nerveux central, du cœur et des vaisseaux sanguins. Le système nerveux central et les organes sensoriels sont les premiers affectés (céphalées, asthénies, vertiges, troubles de la vue et de l'odorat). Il peut aussi engendrer l'apparition de troubles cardio-vasculaires.

En cas d'exposition très élevée et prolongée, il peut être mortel, en particulier si le taux de carboxyhémoglobine dans le sang atteint 66 % (MORIN C *et al.*, 1996). Il peut aussi laisser des séquelles neuro-psychiques irréversibles (MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT, 1994).

e. Valeurs limites

Les valeurs guides de l'OMS (OMS, 1987) sont données dans le tableau 6.

	Valeurs	Temps d'exposition
Monoxyde de carbone en mg/m ³	100	sur 15 minutes
	60	sur 30 minutes
	30	sur 1 heure
	10	sur 8 heures

Tableau I-6 : Valeurs de l'OMS concernant le CO

Comparativement à la surveillance d'autres polluants gazeux, le CO n'est pas concerné à ce jour par une directive CEE « air ambiant ».

4. Les composés organiques volatils

a. Définitions

La norme AFNOR (Association Française de Normalisation) X 43-301 stipule que les Composés Organiques Volatils (COV) sont « ... tous les composés contenant du carbone présents en phase gazeuse à l'exception des oxydes de carbone, de l'acide cyanhydrique, des cyanures, et des sulfures de carbone... ».

La définition de l'US-EPA (OCDE, 1982) mentionne qu'un « composé organique volatil 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 limites précises

entre les composés organiques volatils et les composés organiques non volatils, la fraction prédominante de composés organiques volatils représente les composés qui s'évaporent rapidement à température ambiante. Donc presque tous les composés organiques peuvent être considérés comme COV s'ils ont des pressions de vapeur supérieures à 0,1 mm Hg dans les conditions standards. ».

Parallèlement, il faut préciser que tous les COV, selon les atomes qui les constituent ne sont pas tous des hydrocarbures. Parmi cette dernière classe de composés, le méthane (CH₄) est souvent exclu du terme COV puisqu'il ne participe que très peu aux réactions photochimiques mais beaucoup plus à l'effet de serre.

b. Origines

Les COV, en France, sont pour 35 % d'origine naturelle, et pour 65 % d'origine anthropique. Leurs émissions sont estimées en 1985 à 2,9 millions de tonnes pour l'année (CITEPA, 1988).

Les COV d'origine naturelle proviennent principalement de la décomposition bactérienne de la matière organique dans des conditions anaérobies, des émissions animales, des feux de végétation, etc. Le principal constituant de ces sources d'émissions est le méthane.

Les émissions d'origine anthropiques sont multiples. Elles proviennent (CITEPA, 1994) :

- ★ des transports (environ 36 %),
- ★ de l'utilisation des solvants (environ 20 %),
- ★ des procédés industriels (environ 9 %).

Dans le secteur des transports, une grande part de ces émissions provient des gaz d'échappement des véhicules (82 %) mais aussi des pertes de solvants par évaporation (14 %).

Les industries utilisatrices de solvant émettent des COV lors de l'application de peintures et d'encres et, lors du nettoyage de surfaces (métaux, vêtements, ...). A ces industries s'ajoutent bien sûr, celles qui fabriquent des solvants ainsi que les imprimeries.

Les derniers secteurs responsables des émissions de COV sont, d'une part les raffineries (transport, traitement et entrepôt du pétrole, production et réserve d'essence), et d'autre part, les procédés d'incinération.

c. Evolution

La quantité de COV émis ne cesse de croître depuis ces dernières années. Le facteur principal de cette hausse est l'augmentation du parc automobile. En effet, en 10 ans, le parc automobile a augmenté de 20,8 %. Il comptait 30 295 000 véhicules en 1996 dont 35 % de véhicules diesels (CCFA, 1997).

d. Pollutions générées

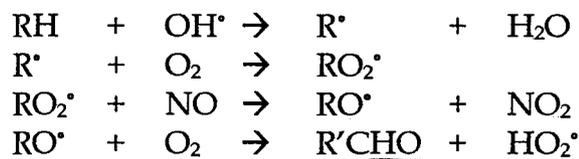
Les hydrocarbures non méthaniques contribuent à la formation d'aldéhydes et de photo-oxydants tels que l'ozone (O₃) ou le nitrate de peroxyacétyle (PAN). Il existe trois réactions prépondérantes entraînant la dégradation des hydrocarbures :

- l'abstraction d'un atome d'hydrogène par des radicaux OH[•],
- l'addition du radical OH[•] sur les oléfines,
- l'addition de l'ozone sur les oléfines.

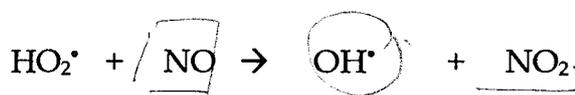
Leur vitesse de réaction pour former ces composés dépend de leur réactivité avec le radical OH[•].

Le tableau 7, proposé par DARNALL KR *et al.* (1976), donne les réactivités de quelques COV en présence du radical OH[•] en prenant comme référence la réaction de celui-ci avec le méthane. Cette échelle constitue un moyen de comprendre plus clairement l'importance des hydrocarbures dans la formation de l'ozone. Par exemple, pour les alcanes, un composé tel que le propane, peu réactif au vue de cette échelle et qui est un des composés majoritaires du Gaz de Pétrole Liquéfié (GPL), est souvent cité comme gaz « propre ». Néanmoins, à forte concentration, il est reconnu pour contribuer à la formation d'oxydants photochimiques lors de longues périodes d'ensoleillement (FINLAYSON BJ *et al.*, 1976).

Les réactions générées par le radical OH[•] sont les suivantes :



Nous obtenons alors la formation d'un aldéhyde et d'un radical hydroxyle (HO₂[•]). Ce radical hydroxyle régénère, en présence de NO, le radical OH[•] selon la réaction suivante, ce qui accentue la formation de composés organiques :



COV	Réactivité relative au méthane	COV	Réactivité relative au méthane
méthane	1	éthylbenzène	1 000
monoxyde de carbone	18	p-xylène	1 530
acétylène	23	p-éthyltoluène	1 625
éthane	33	o-éthyltoluène	1 710
benzène	180	o-xylène	1 750
propane	270	méthylisobutylcétone	1 920
n-butane	375	m-éthyltoluène	2 420
isopentane	420	m-xylène	2 920
méthyléthylcétone	440	1,2,3-triméthylbenzène	3 100
2-méthyl pentane	670	propène	3 150
toluène	750	1,2,4-triméthylbenzène	4 170
n-propylbenzène	770	1,2,5-triméthylbenzène	6 190
isopropylbenzène	770	cis-2-butène	6 730
éthylène	790	alpha-pinène	8 750
n-hexane	790	1,3-butadiène	9 670
3-méthylpentane	900	d-limonène	18 800

Tableau I-7 : Réactivité de différents composés basés sur la réaction avec le radical OH°

Les radicaux OH° réagissent aussi de façon plus particulière avec les alcanes (figure 3), le formaldéhyde (figure 4) et l'acétaldéhyde (figure 5).

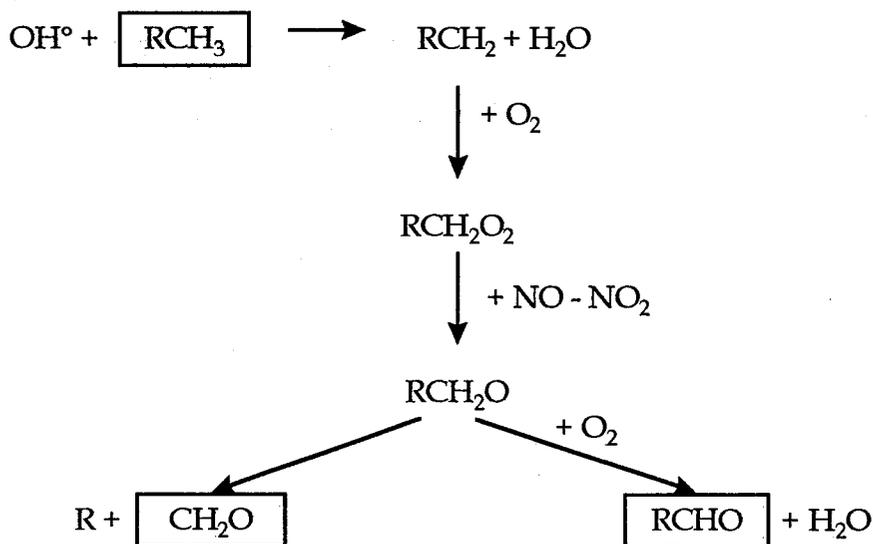


Figure I-3 : Chimie de l'oxydation atmosphérique des alcanes

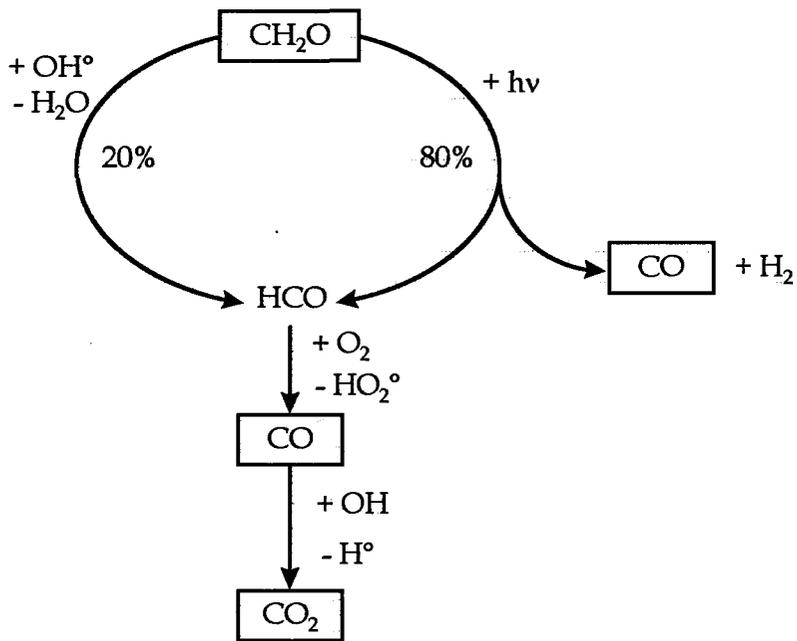


Figure I-4 : Oxydation de formaldéhyde dans l'atmosphère

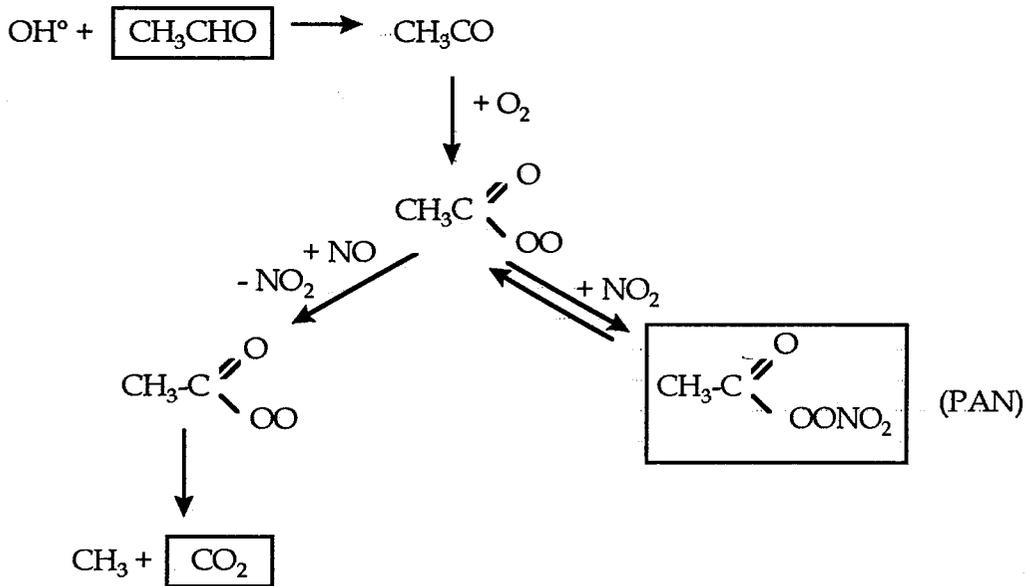


Figure I-5 : Oxydation atmosphérique de l'acétaldéhyde

En ce qui concerne le méthane (CH_4), nous présentons sur la figure 6 son cycle de réaction en atmosphère « propre ». Dans ce cycle, chaque espèce radicalaire créée par une réaction est consommée par la réaction suivante.

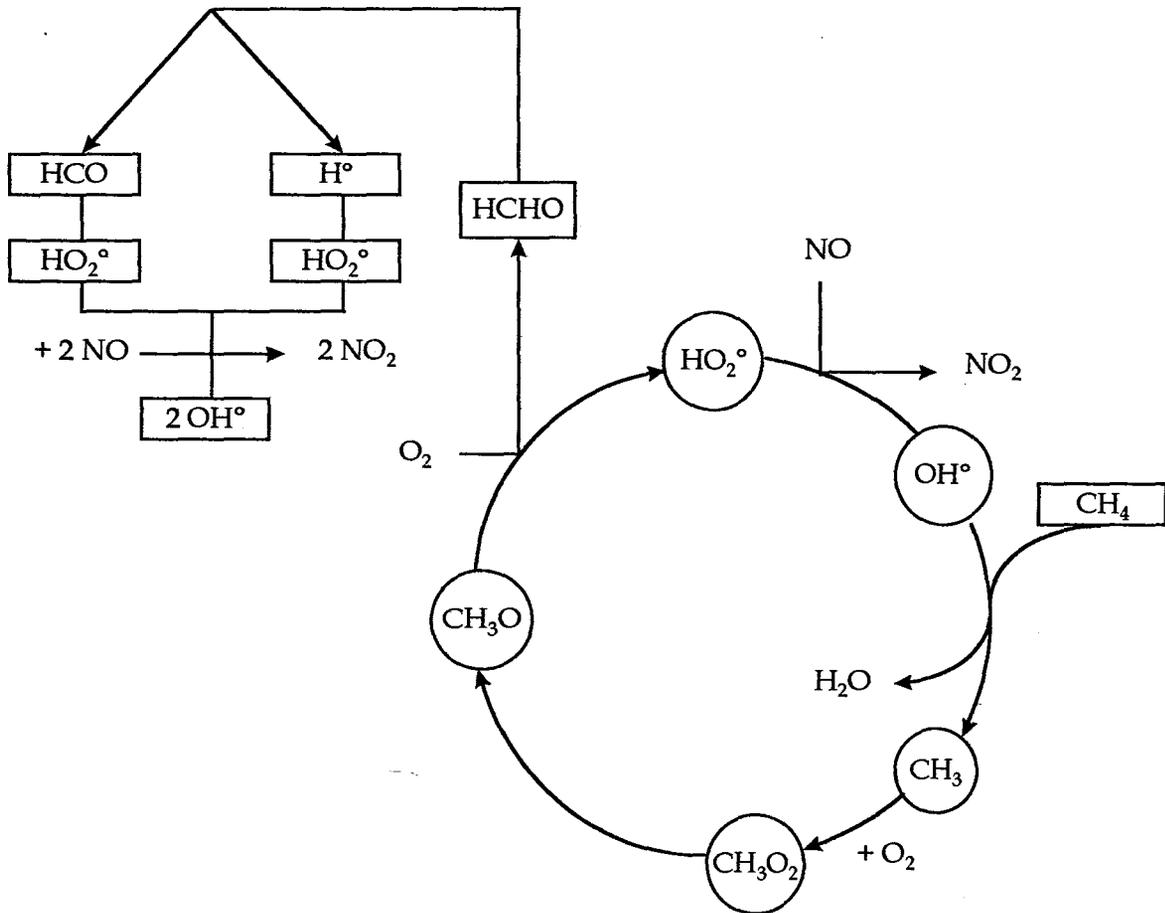


Figure I-6 : Cycle du méthane en atmosphère "propre"

e. Effets sur la santé

Les effets sont très variés, ils vont d'une simple nuisance olfactive à des symptômes beaucoup plus graves selon le type de composés et leur concentration.

- Les hydrocarbures non aromatiques, à long terme peuvent participer au risque de cancérogenèse.
- Les hydrocarbures aromatiques monocycliques, comme le toluène, le xylène ou le benzène, sont considérés comme les plus dangereux car cancérogènes. Ils provoquent lors d'une exposition prolongée, des altérations cellulaires de la moelle osseuse et du sang (seul un faible pourcentage d'individus atteints développe des leucémies). Pour de très faibles

expositions, le benzène diminue la multiplication des cellules sanguines. Une anémie mais surtout une diminution des globules blancs peut alors survenir (MORIN C *et al.*, 1996).

- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les composés halogénés peuvent être cancérogènes et/ou mutagènes.

- Les aldéhydes provoquent une irritation des conjonctives et de la muqueuse respiratoire ainsi que de la peau. A fortes concentrations, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde provoquent asthme et bronchite chronique. L'acroléine est un lacrymogène puissant qui peut entraîner des lésions bronchiques. De plus, il est reconnu pour être, lui aussi, cancérogène.

f. Valeurs limites

Les constituants organiques consignés par l'OMS sont au nombre de douze. Des valeurs seuils sont spécifiées uniquement pour les substances sans effet cancérogène et sans nuisances olfactives. En revanche, pour les constituants ayant des effets cancérogènes ou créant des nuisances olfactives, l'OMS donne des informations relatives sur la santé humaine (valeurs guides). Parmi ces constituants, se trouvent le toluène et le formaldéhyde dont les valeurs guides sont mentionnées dans le tableau 8.

	Exposition de 30 minutes	Exposition de 24 heures
Formaldéhyde	100 µg/m ³	8 mg/m ³ *
Toluène		100 µg/m ³

* valeur qui par rapport à celle de l'OMS a été revue à la hausse (YOUNES M, 1995)

Tableau I-8 : Valeurs guides de l'OMS pour le formaldéhyde et le toluène

En ce qui concerne la réglementation européenne, il n'y a pas de valeurs limites concernant la quantité des COV dans l'air ambiant.

II. Les polluants secondaires

1. L'ozone

a. Origines

L'ozone (O₃) est un gaz légèrement bleuté à l'odeur irritante et caractéristique. C'est un oxydant énergétique et un gaz toxique.

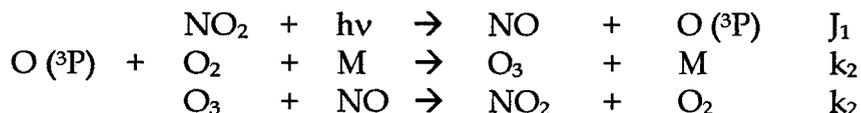
L'ozone atmosphérique est essentiellement présent dans la stratosphère. En effet, environ 93 % de la quantité totale d'ozone y sont formés naturellement (ACADEMIE DES SCIENCES, 1993). Il absorbe les ultraviolets solaires de fortes radiations, et nous protège ainsi du réchauffement de la planète. L'ozone troposphérique provient principalement des réactions photochimiques et également des mouvements de masse d'air en provenance de la stratosphère. A l'inverse de l'ozone stratosphérique, il est nocif pour l'Homme et est considéré comme un polluant de la troposphère.

b. Formation dans la troposphère

La formation de l'ozone dans la basse troposphère résulte de deux mécanismes :

- le premier fait intervenir des transferts d'ozone de la stratosphère : l'ozone troposphérique proviendrait de l'intrusion d'air stratosphérique lié à des perturbations de la structure thermique des deux régions,
- le second provient de la photolyse de NO₂ qui donne NO et l'oxygène atomique O (³P). Celui-ci va réagir avec l'oxygène moléculaire contenu dans l'air ambiant.

En atmosphère non polluée, c'est-à-dire en l'absence d'autres espèces oxydantes, l'ozone ainsi formé oxyde NO pour reformer NO₂. Ces trois espèces atteignent rapidement un état stationnaire photochimique de faibles concentrations en ozone (quelques ppb).



où J_1 est la constante de vitesse de la réaction de photo-dissociation de NO₂,

k_1 et k_2 les constantes de vitesse des réactions correspondantes et

M désignant une molécule quelconque de l'atmosphère (O₂ ou N₂) comme auxiliaire de collision.

Ces trois réactions présentent un chemin réactionnel cyclique ou cycle de CHAPMAN (figure 7).

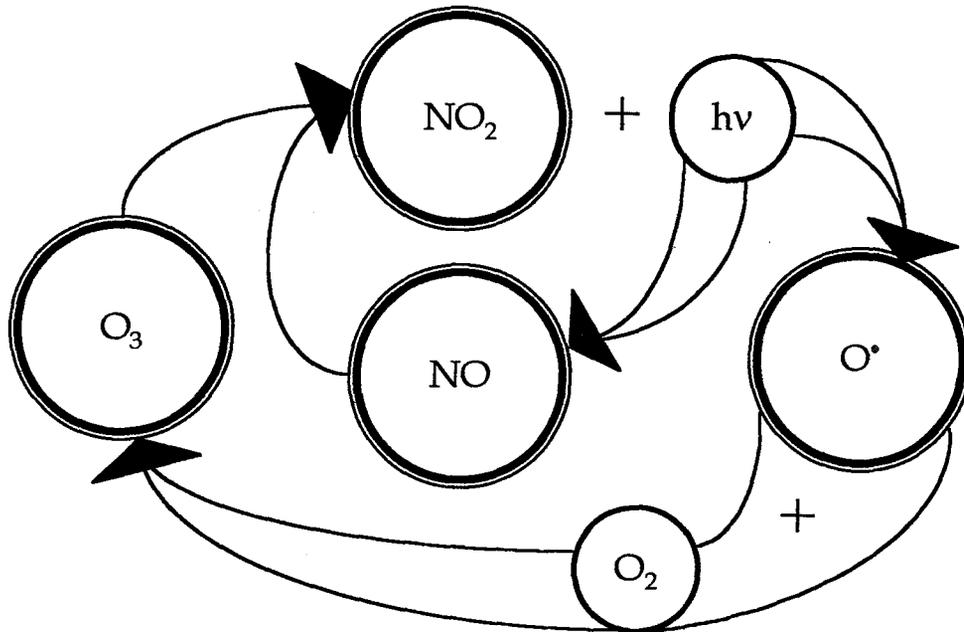


Figure I-7 : Cycle photolytique de l’ozone dans l’atmosphère en absence d’hydrocarbures

Ce cycle est régi par l’absorption de la radiation solaire. La concentration d’ozone en état stationnaire est déterminée par la relation suivante ou relation de LEIGHTON :

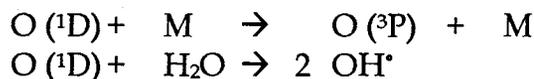
$$[O_3] = \frac{J_1 \cdot [NO_2]}{k_3 \cdot [NO]}$$

Ainsi, dans ce cas très simplifié, la concentration d’ozone ne dépend que du rapport NO₂/NO et de la valeur de J₁ fonction de l’insolation.

L’ozone absorbe les photons de longueurs d’onde inférieures à 315 nm, donnant des atomes d’oxygène excités O (¹D) :



Ces atomes O (¹D) réagissent avec M pour donner des atomes d’oxygène dans l’état fondamental O (³P) et aussi avec H₂O gazeux pour aboutir à la formation de radicaux hydroxyles OH[•] :



La source primaire des radicaux hydroxyles OH[•] est donc la photolyse de l’ozone.

En atmosphère polluée, NO est également oxydé par le radical RO₂[•] produit par la dégradation photochimique des COV (figure 8).

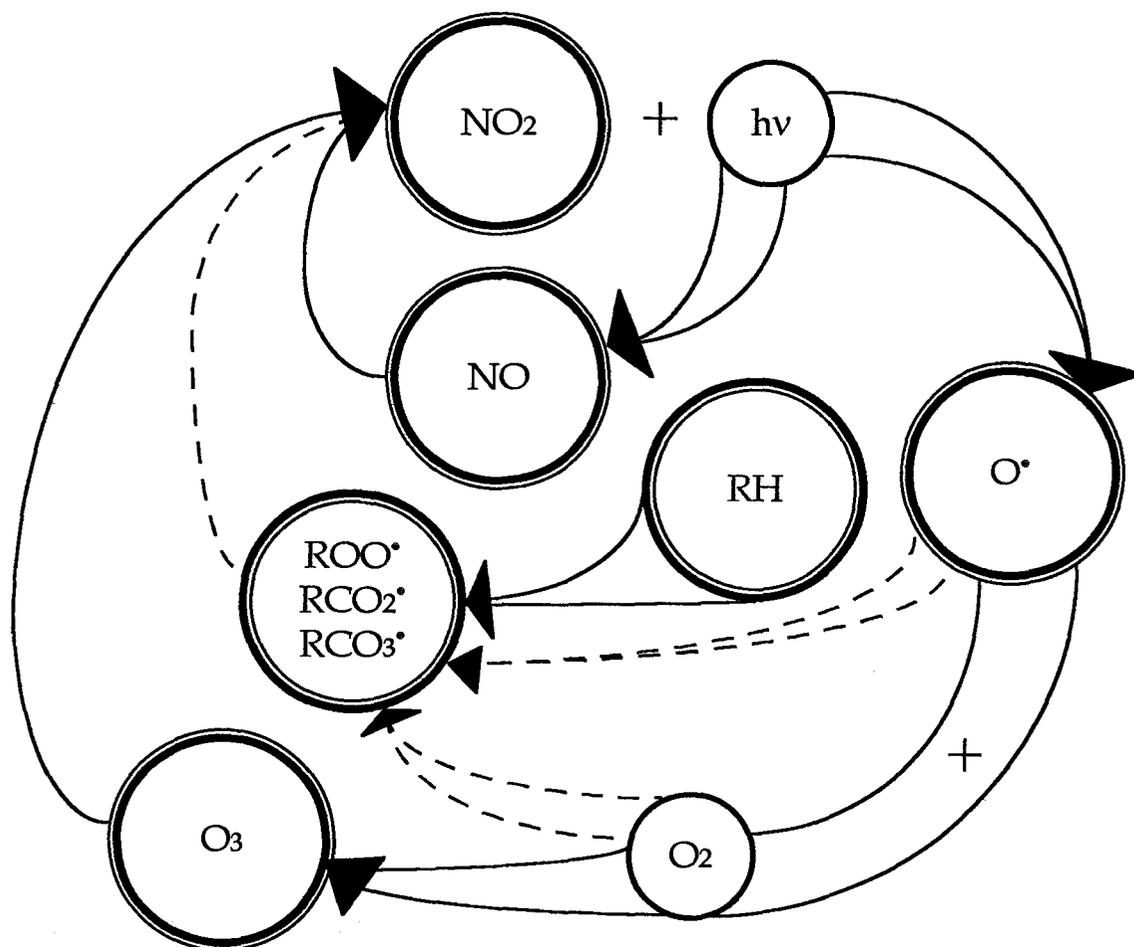
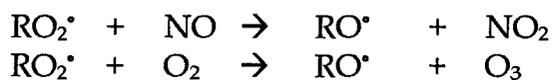


Figure I-8 : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique de l'ozone

Avec les réactions suivantes :



le NO n'est donc plus disponible pour la réaction de décomposition de l'ozone qui s'accumule alors.

c. Destruction de l'ozone dans la troposphère

L'ozone présent dans la troposphère peut être détruit par deux processus différents :

- par des réactions en phase gazeuse en atmosphère propre (cycle de CHAPMAN)



où sa réaction rapide avec NO joue le rôle d'un véritable puits d'ozone c'est-à-dire que l'ozone est presque totalement consommé,

- par dépôt au sol où il y a décomposition chimique ou catalytique de l'ozone par contact avec la végétation ou la surface du sol et des océans.

Les différents processus de formation et de destruction de l'ozone sont schématisés sur la figure 9.

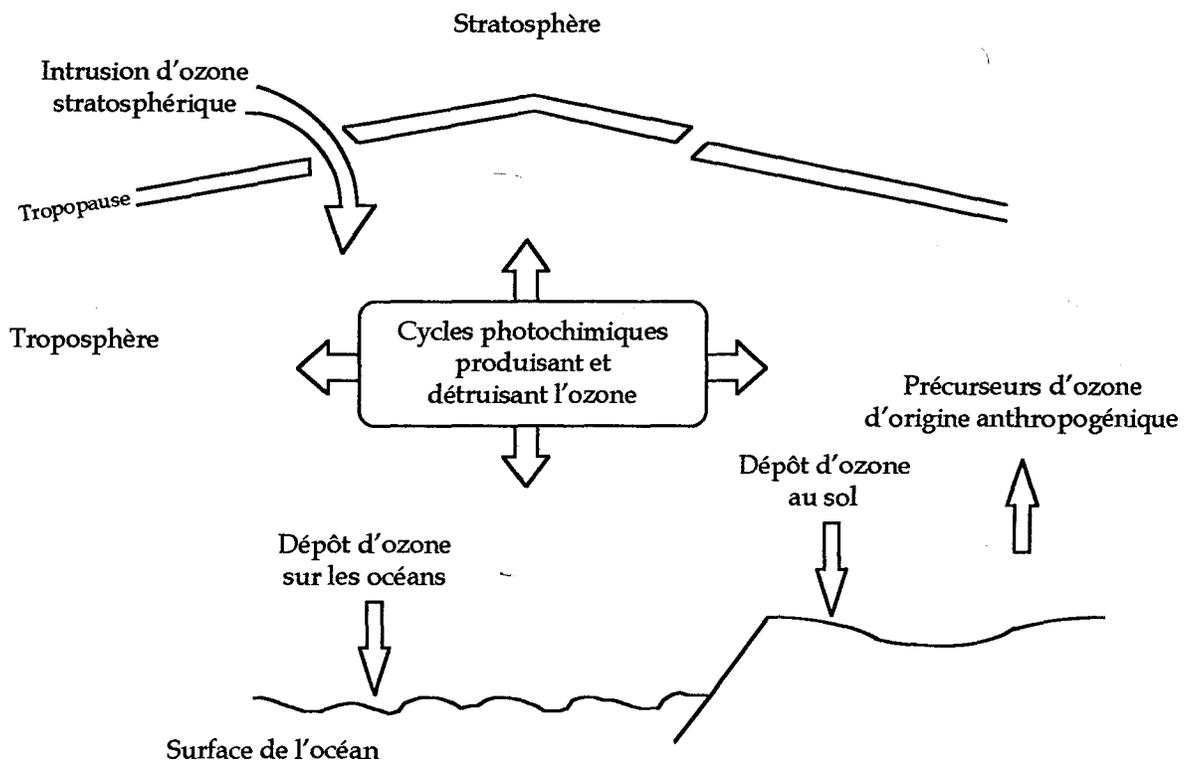


Figure I-9 : Les différents processus de la formation et de la destruction de l'ozone dans la troposphère

d. Evolution

Entre les années 1890 et 1990, l'augmentation des concentrations moyennes en ozone a été de 1,6 % par an à l'échelle nationale.

A l'échelle locale, en zone urbaine, les concentrations peuvent être très élevées (plus de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). C'est ce que nous appelons des pics de pollution. Ces pics de pollution apparaissent surtout en période estivale dans les grandes villes à grands trafics automobiles et lorsqu'il y a un fort ensoleillement (Paris, Lille, Strasbourg).

En outre, même en milieu non urbain, des pointes de pollution peuvent apparaître loin des sources (CODDEVILLE P *et al.*, 1987). Ceci met en cause le phénomène de transport à moyenne et longue distances des polluants des zones urbaines et industrielles vers les zones rurales.

e. Pollutions générées

L'ozone est un des principaux polluants de la pollution « photo-oxydante ». Il participe au « smog » photochimique et contribue également aux pluies acides ainsi qu'à l'effet de serre.

f. Effets sur la santé

Les données épidémiologiques concernant les effets de l'ozone sur la santé nous montrent que l'exposition à l'ozone peut être associée à des modifications de la fonction respiratoire (KINNEY PL, 1989). A forte concentration, il provoque des irritations oculaires, de la toux et une altération pulmonaire surtout chez les enfants et les asthmatiques.

Lors des pointes de pollution d'ozone, le nombre d'admissions en urgence hospitalière augmente notablement, en particulier pour les crises d'asthme (BATES DV, 1995).

g. Valeurs limites

Les valeurs publiées par l'OMS pour la protection de la santé humaine (OMS, 1987) sont présentées dans le tableau suivant :

	Valeurs	Temps d'exposition
Ozone en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	150 à 200	sur 1 heure
	100 à 120	sur 8 heures

Tableau I-9 : Valeurs données par l'OMS pour l'ozone

De plus, la directive n° 92/72/CEE du 21 septembre 1992 donne les chiffres suivants :

Ozone en $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Protection de la santé	110	moy. 8 heures
Protection de la végétation	200	moy. 1 heure
	65	moy. 24 heures
Information de la population	180	moy. 1 heure
Alerte de la population	360	moy. 1 heure

Tableau I-10 : Directive européenne concernant l'ozone

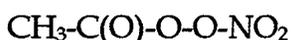
Cette directive prévoit une révision en mars 1998.

2. Les autres polluants secondaires

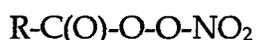
Hormis l'ozone, il existe d'autres polluants secondaires auxquels les scientifiques portent un intérêt car ils interviennent dans la chimie de la troposphère. Le nombre de ces polluants est a priori non exhaustif. Nous citerons dans ce paragraphe le nitrate de peroxyacétyle (PAN), les acides nitreux (HNO_2) et nitriques (HNO_3) provenant des NO_x , les acides sulfureux (HSO_3) et sulfuriques (HSO_4) originaires de SO_2 et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

a. Le nitrate de peroxyacétyle

Le nitrate de peroxyacétyle ou PAN est un composé organique azoté fortement oxydé et très instable qui se forme par l'oxydation photochimique des COV et des NO_x (STEPHENS ER, 1969). Sa présence est fortement liée à celles des aldéhydes, c'est pourquoi c'est un très bon indicateur de la pollution photochimique. Sa formule est :

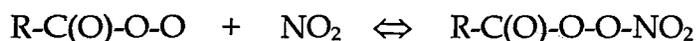


Les homologues supérieurs du PAN tels que le peroxypropionyle nitrate, le perbutyryle nitrate ou le benzoyle nitrate sont notés :



Ils ont les mêmes propriétés que le PAN mais sont plus difficiles à analyser du fait de leurs faibles concentrations dans l'atmosphère.

Des études de laboratoire sur la chimie du PAN ont montré que le PAN était en équilibre avec le NO₂ :



et que sa décomposition thermique dépendait surtout de la température (COX RA et al., 1977).

Des études expérimentales (CARTER WPL et al., 1981) ont aussi montré que la présence du PAN augmentait les vitesses de formation de l'ozone ainsi que l'oxydation des hydrocarbures. Cette augmentation résulte de la décomposition du PAN en présence de NO. De plus, nous pouvons observer sur la figure 10 qu'il existe une corrélation temporelle entre la formation du PAN et de l'ozone.

Pour ce polluant, l'OMS (OMS, 1987) signale qu'à forte concentration, il peut être nocif pour la végétation (tableau 11).

	Valeurs	Temps d'exposition
PAN en µg/m ³	300	sur 1 heure
	80	sur 8 heures

Tableau I-11 : Valeurs de l'OMS concernant le PAN

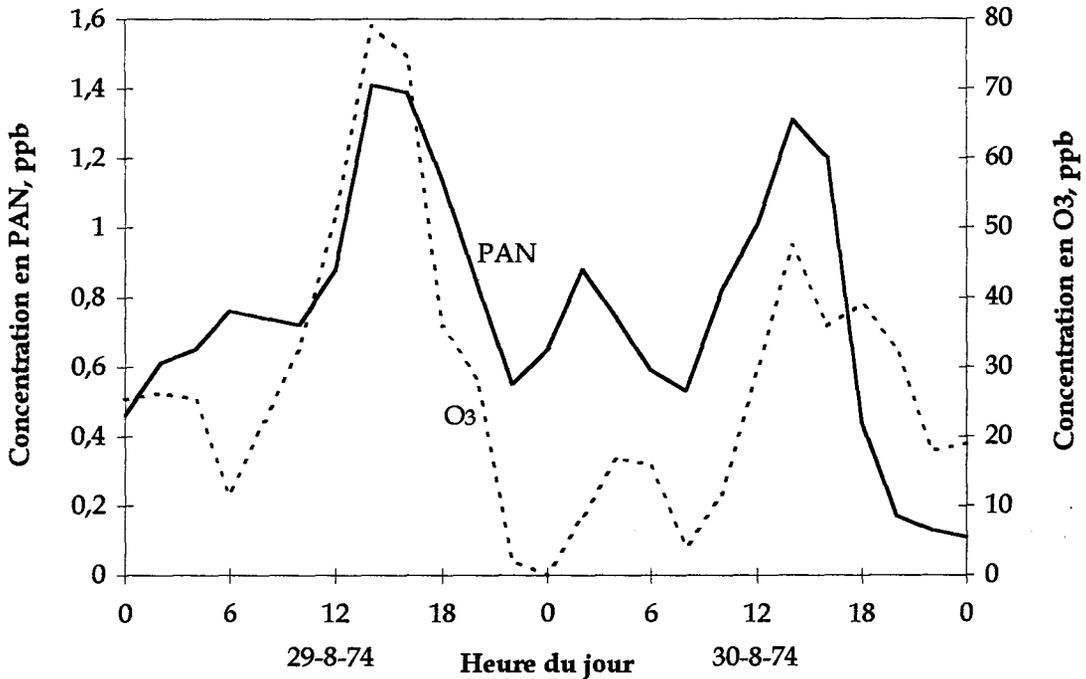
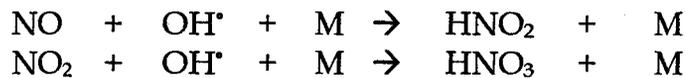


Figure I-10 : Variations des concentrations de PAN et d'O₃ au niveau du sol à Harwell, Oxfordshire pendant deux jours en août 1974

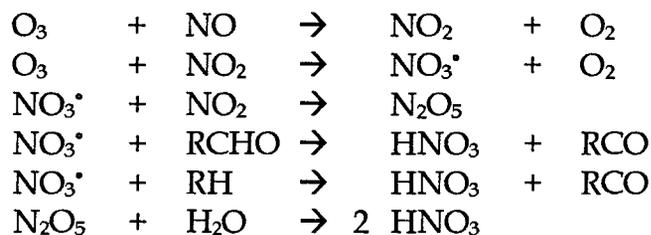
Certaines plantes, sensibles au PAN, peuvent être utilisées comme bio-indicatrices de pollution atmosphérique.

b. Les acides nitreux et nitriques

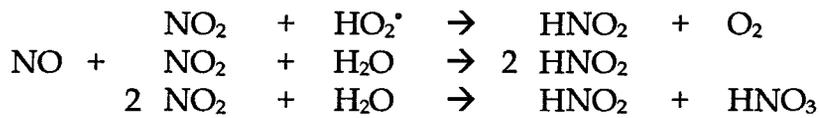
Ils sont formés par l'action des radicaux OH^{*} sur NO et NO₂ :



L'action de l'ozone sur NO et NO₂ induit également la formation des composés qui permettent la formation d'acide nitrique (HNO₃) :



De plus, il existe également des réactions formatrices d'acide nitreux (HNO₂) :



La présence de HNO₃ dans l'atmosphère peut provoquer la formation de pluies acides et de brouillards. Ses concentrations sont corrélées avec celles de l'ozone, du PAN et du NO₂ (TUAZON EC et al., 1981).

En revanche, les concentrations d'acide nitreux sont à l'opposé de celles de HNO₃ et donc de l'ozone ou du PAN (ALLEGRIANI I et al., 1987). C'est un polluant qui se forme principalement la nuit et qui est photolysé et détruit pendant le jour.

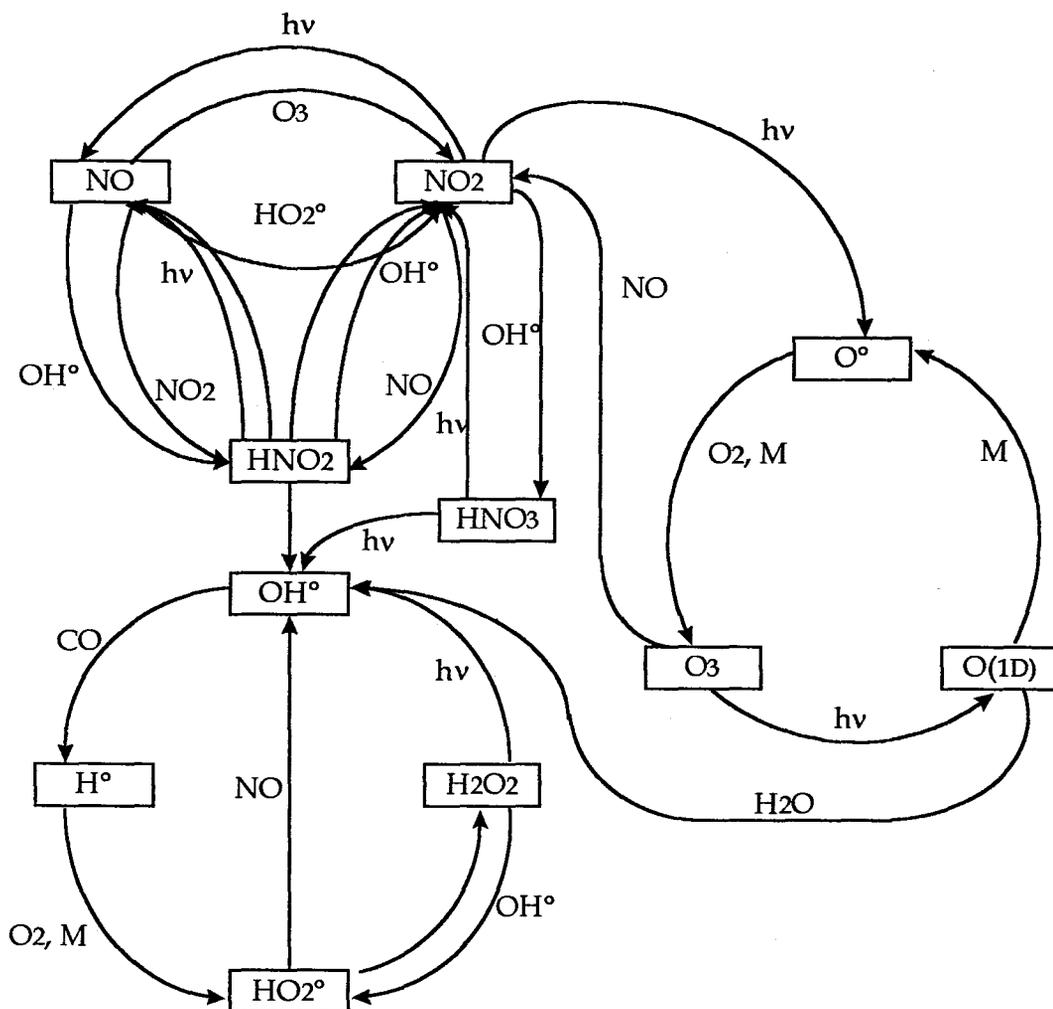
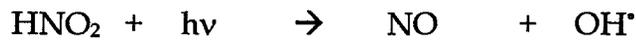
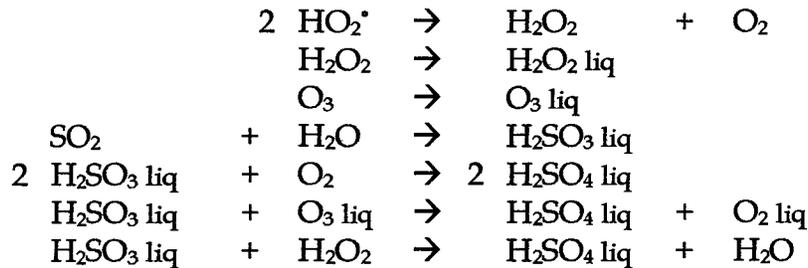


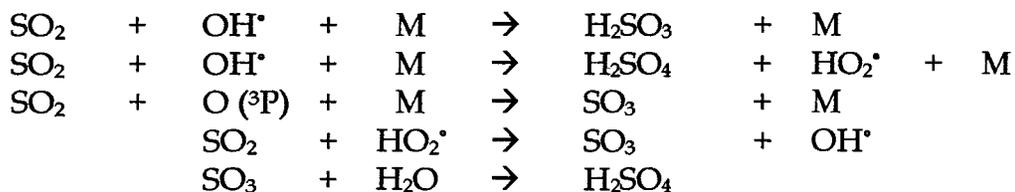
Figure I-11 : Diagramme schématisé de formation et de destruction des acides azotés (CARMICHAEL RC et al., 1984)

c. Les acides sulfureux et sulfurique

Les réactions conduisant à la formation d'acide sulfureux (H_2SO_3) et sulfurique (H_2SO_4) s'effectuent pour certaines d'entre elles, à l'état gazeux et à l'état liquide après solubilisation de composés oxydants (tel que l'ozone) dans les gouttelettes des nuages.



Mais il existe aussi des réactions se passant uniquement en phase gazeuse (CARMICHAEL GR *et al.*, 1986) :



Les acides sulfureux et sulfuriques participent également, comme les acides nitreux et nitrique, à la formation des brouillards et des pluies acides.

d. Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est aussi une espèce chimique importante impliquée dans les processus chimiques de l'atmosphère. C'est un agent oxydant qui contribue aux phénomènes des pluies acides.

Sa formation dépend principalement de la présence des radicaux HO_2^\bullet dans l'air :



L'ozone et le formaldéhyde sont également des précurseurs de H_2O_2 puisqu'ils sont des sources de radicaux OH^\bullet , HCO^\bullet et H^\bullet qui peuvent être convertis en radicaux HO_2^\bullet et donc conduire à la formation de H_2O_2 (JACOB P *et al.*, 1986).

C. Impacts et conséquences de la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique a des effets nocifs à plusieurs niveaux comme le montre la figure 12.

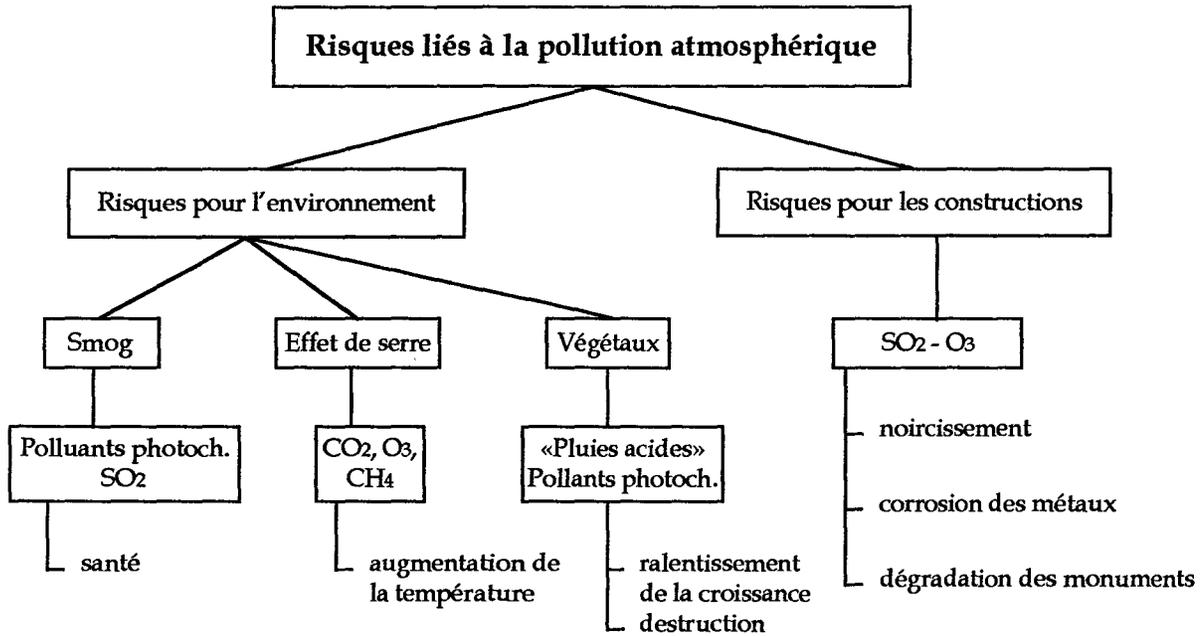


Figure I-12 : Risques liés à la pollution atmosphérique

I. Les smogs

La terminologie du mot smog provient de la combinaison du terme « smoke » (fumée) et du terme « fog » (brouillard). Il se caractérise par un brouillard polluant dense qui peut stagner au-dessus des villes plusieurs jours.

Il existe deux types de « smogs » (FINLAYSON-PITTS BJ et al., 1986). L'un est photochimique et résulte principalement de la formation de l'ozone et de composés photochimiques. L'autre est sulfureux et provient de la formation de H_2SO_4 (tableau 12).

Les conséquences de ces smogs sont multiples. Chacun des polluants formés lors d'un smog provoque individuellement des effets néfastes pour la santé, mais il faut ajouter que la combinaison de ces polluants même en faibles concentrations, peut avoir des conséquences encore plus néfastes que si ils étaient seuls (effet de synergie).

Caractéristiques	Smog Sulfureux	Smog Photochimique
Polluants primaires	SO ₂ , particules	COV, NO _x
Polluants secondaires	H ₂ SO ₄ , aérosols, sulfates, acides sulfoniques, ...	O ₃ , PAN, HNO ₃ , aldéhydes, nitrates, sulfates, ...
Température	froide (< 2°C)	chaude (> 24°C)
Humidité relative	importante (temps brumeux)	faible (temps sec)
Heure de pointe	tôt le matin	après midi

Tableau I-12 : Comparaison des caractéristiques des smogs

Ainsi, lors de l'épisode du smog photochimique de Londres en 1952, il a été enregistré 4 000 décès excédentaires par rapport aux moyennes annuelles (LOGAN WPB *et al.*, 1953).

Les smogs sont responsables de l'augmentation de la mortalité et d'une intensification des infections respiratoires.

II. L'effet de serre

La température moyenne à la surface de la Terre est de + 15 °C environ. Cette température résulte de l'absorption des grandes longueurs d'ondes (les rayonnements infrarouges) par certains gaz. Ces rayonnements sont émis par le sol, suite à l'insolation UV, et provoquent un phénomène appelé « effet de serre ». Cet effet dépend de la composition chimique de l'air. En effet certains gaz, appelés « gaz à effet de serre », en particulier la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane, le protoxyde d'azote et d'autres gaz à l'état de trace..., absorbent préférentiellement les rayonnements infrarouges. Ils participent à l'équilibre radiatif entre la Terre et l'atmosphère (ELICHEGARAY C, 1989).

Les activités humaines ont provoqué l'élévation des concentrations d'un certain nombre de ces constituants (CO₂, CH₄, O₃, N₂O,...), ce qui entraîne un bouleversement de cet équilibre (OCDE, 1991). Du fait de l'augmentation des concentrations en polluants, beaucoup plus de chaleur est rediffusée vers le sol ce qui engendre une augmentation de la température globale. Cette élévation de température peut entraîner à long terme un changement des climats et des bouleversements des écosystèmes (montée du niveau des mers, modifications des précipitations,...).

III. Effets sur les végétaux

Les « pluies acides », constituées par les composés du soufre et de l'azote, ont des effets directs sur les végétaux (dépérissement des forêts, destruction des végétaux,...). De plus, elles agissent également sur le sol car elles entraînent des pertes importantes de cations aggravant ainsi les difficultés d'approvisionnement des sols en magnésium (Mg^{2+}) et en calcium (Ca^{2+}).

Outre les « pluies acides », les oxydants photochimiques (ozone, PAN) contribuent également aux dommages causés sur les végétaux (lésions pigmentaires, blanchiment des feuilles, ...). C'est pourquoi la bio-indication est une science qui ne cesse de se développer dans la lutte contre la pollution atmosphérique (GARREC JP, 1996).

L'OMS recommande d'ailleurs des valeurs de concentrations de certains polluants (SO_2 , NO_2 , O_3 , PAN) pour la protection de la végétation (OMS, 1987).

IV. Effets sur les matériaux

L'ozone ainsi que les substances acides générées par le SO_2 contribuent au processus de dégradation des matériaux (KUCERA V, 1995). L'effet le plus visible est le noircissement des façades. Cependant, cette action peut aller jusqu'à entraîner la destruction des matériaux.

L'altération des façades des monuments est provoquée par le ruissellement des « pluies acides » qui créent la formation de sulfites ($CaSO_3 \cdot 2 H_2O$) et de sulfates ($CaSO_4$). Ils peuvent être dissous en présence d'eau et s'infiltrer dans la pierre. Lorsque le taux d'humidité baisse, ils cristallisent et provoquent ainsi l'éclatement de la pierre (GIRARDET F et al., 1995).

De plus, l'ozone a lui aussi des effets dégradants sur les matériaux. Il affecte les caoutchoucs en provoquant des craquelures ainsi que le papier, les textiles, le cuir et les peintures en les décolorant.

D. Législation et quantification des émissions industrielles

I. Législation

De nombreuses actions sont mises en œuvre pour protéger la qualité de l'air. Ces actions peuvent être nationales et concernent la qualité de l'air, les installations classées et les véhicules tandis que d'autres sont internationales.

1. Actions concernant la qualité de l'air

La législation sur la pollution atmosphérique pour la qualité de l'air comprend des directives européennes ainsi que des décrets.

Les directives européennes instaurées sont :

- la directive 80/779/CEE du 15 juillet 1980 concernant le dioxyde de soufre et les particules en suspension,
- la directive 82/884/CEE du 3 décembre 1982 concernant le plomb,
- la directive 85/203/CEE du 7 mars 1985 concernant les oxydes d'azote,
- la directive 92/72/CEE du 21 septembre 1992 concernant l'ozone.

Dans ces directives, les valeurs dites limites sont des valeurs qui ne peuvent être dépassées qu'un nombre restreint de fois et les valeurs dites guides sont les valeurs vers lesquelles les pays doivent tendre.

Une proposition de directive (version du 12 juin 1992 et amendement du 19 juin 1995) est en cours d'adaptation et concernerait 13 polluants. De plus, le Conseil Européen a adopté le 22 juin 1995, sous présidence française, une proposition commune des pays sur un projet de directive cadre de l'évolution et de la gestion de la qualité de l'air.

A ces directives vient s'ajouter le décret du 13 mai 1974, modifié par celui du 25 octobre 1991, qui rend possible la création de Zone de Protection Spéciale (ZPS) sur une proposition du Préfet pour les localités où les niveaux de concentrations des polluants dans l'atmosphère atteignent ou risquent de dépasser les limites jugées admissibles. Six zones sont visées : Lille Roubaix Tourcoing, Lyon Villerbanne, Paris, les départements limitrophes de Paris (*LAMELOISE P et al., 1991*), Marseille et Strasbourg. Ce décret permet également l'institution de procédures d'alerte à la pollution atmosphérique portant sur les sources fixes ou mobiles.

Des réseaux de surveillance sont donc implantés dans les ZPS ainsi que dans les grandes agglomérations. En plus de ces réseaux de surveillance, des laboratoires mobiles

peuvent être utilisés pour étudier la représentativité d'un site (*LAMELOISE P, 1994*). Ces réseaux de surveillance et ces laboratoires mobiles contrôlent les polluants qui sont et seront soumis aux directives européennes.

L'arrêté de création d'une ZPS détermine les conditions de fonctionnement auxquelles doivent satisfaire les sources fixes. La toute dernière date du 22 janvier 1997 et concerne l'Île de France.

Dans le cadre de la nouvelle loi sur l'air adoptée le 25 juin 1995 par le Conseil Européen, les plans de protection de l'atmosphère se substitueront, d'ici 1998, dans toutes les agglomérations de plus de 250 000 habitants aux ZPS avec un renforcement de mesures d'urgence lorsque les seuils d'alerte seront atteints ou risqueront de l'être.

2. Actions sur les installations classées

La loi du 2 août 1961 n° 61-842 modifiée par les lois des 30 décembre 1977, 7 juillet 1980 et 3 janvier 1985 ainsi que par celle du 19 décembre 1990 (n° 90-1130) est la loi clé sur la pollution atmosphérique. En effet, c'est la première loi qui porte sur la lutte contre la pollution atmosphérique et les odeurs.

A cette loi, vient s'ajouter celle du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement ainsi que son décret d'application du 21 septembre 1977. Ils précisent les dispositions à prendre par l'exploitant pour prévenir et réduire les pollutions et fixent des normes de rejets de polluants à ne pas dépasser en fonction de la puissance de leur installation et du combustible utilisé. L'autosurveillance des rejets est de ce fait imposée aux exploitants.

Cette autosurveillance est fondée sur la mesure en continu pour les plus gros rejets et sur des contrôles demandés par l'exploitant et effectués par des organismes tiers. Les principes de cette autosurveillance sont rappelés dans la circulaire du 28 mars 1985 et ont été récemment repris par l'arrêté du 1^{er} mars 1993 (*HERZ O et al., 1994*). Cet arrêté dit « arrêté Barthélémy », a été annulé le 24 octobre 1996 par un recours en annulation déposé par l'Union des Industries Chimiques (UIC). Cependant, les inspecteurs des installations classées l'utilisent comme base de réflexion même si les dispositions de cet arrêté ne sont plus imposées (*ENERGIE PLUS, 1996*).

Trois décrets d'application de la loi du 19 juillet 1976 ont été publiés au Journal Officiel du 7 juillet 1992, du 29 décembre 1993 et du 11 mars 1996.

Le décret du 11 mars 1996 ou rubrique 2910, introduit une nouvelle classification des installations dans un souci de simplification et d'harmonisation des procédures

administratives pour les combustibles commerciaux les plus employés. Cette rubrique 2910 est aussi appelée PIC car elle concerne les Petites Installations Classées.

À l'échelle de l'Europe, une première directive européenne du 28 juin 1984 (n° 84/360/CEE) relative à la lutte contre la pollution atmosphérique en provenance des installations industrielles détermine la liste des substances polluantes les plus importantes à surveiller. Ces substances sont :

- le dioxyde de soufre et autres composés du soufre,
- les oxydes d'azote et autres composés de l'azote,
- le monoxyde de carbone,
- les substances organiques et notamment les hydrocarbures (à l'exception du méthane),
- les métaux lourds et les composés de métaux lourds,
- les poussières et l'amiante (particules en suspension et fibres), fibres de verre et de roche,
- le chlore et les composés du chlore,
- le fluor et les composés du fluor.

Cette directive définit aussi le terme de pollution atmosphérique : « *introduction dans l'atmosphère par l'Homme, directement ou indirectement, de substances ou d'énergies ayant une action nocive de nature à mettre en danger la santé de l'Homme, à endommager les ressources biologiques et les écosystèmes, à détériorer les biens matériels et porter atteinte ou à nuire aux valeurs d'agrément et aux autres utilisations légitimes de l'environnement* ». Elle ne fixe pas de normes techniques détaillées pour les installations qui entrent dans son champ d'application, ni de valeurs limites d'émissions pour les divers polluants visés (BARTAIRE JG, 1991).

D'autres arrêtés ministériels d'application de cette directive ont été publiés, notamment celui du 25 janvier 1991 sur les installations de traitement des déchets, celui du 3 mai 1993 touchant les cimenteries, ceux du 14 mai 1993 et du 24 décembre 1993 concernant les installations verrières, et enfin celui du 6 juin 1994 pour les papeteries.

Une taxe parafiscale, instituée par le décret et l'arrêté du 7 juin 1985 puis reconduite successivement par le décret et l'arrêté du 11 mai 1990, par le décret et l'arrêté du 3 mai 1995, et par la circulaire du 3 octobre 1995, constitue la principale mesure d'ordre économique sur la pollution atmosphérique. Le taux de taxation s'élève à 180 francs par tonne de certains polluants émis. Les fonds collectés chaque année sont affectés au soutien d'investissement visant à réduire les émissions atmosphériques d'installations assujetties à la taxe (OLIER JPh, 1989 ^(a)).

3. Actions concernant les véhicules

La directive du 23 mars 1993 s'applique à la teneur en soufre de certains combustibles liquides afin, d'une part, de lutter contre l'augmentation des émissions soufrées dues aux véhicules diesels et, d'autre part, de rendre compatible le carburant avec les exigences en matières d'émissions de particules prévues pour les poids lourds. Dans la même perspective, une directive européenne relative aux émissions des véhicules légers et autres véhicules assimilés a été adoptée le 28 juin 1993. Cette directive est dite « directive camionnettes » (GOMBERT G, 1994).

4. Actions internationales

Il existe plusieurs protocoles qui imposent des réductions de différents polluants aux pays signataires de conventions notamment :

- le protocole du 14 juin 1994 (Oslo) relatif aux émissions de soufre,
- la convention cadre de juin 1992 (Rio) sur les changements climatiques dus à l'effet de serre et la réduction des émissions de dioxyde de carbone, (convention ratifiée par l'Union Européenne en décembre 1993 et par la France en 1994),
- le protocole du 18 novembre 1991 (Genève) sur la réduction des COV,
- le protocole du 31 octobre 1988 (Sofia) concernant les émissions des oxydes d'azote,
- le protocole du 8 juillet 1985 (Helsinki) portant sur la réduction des émissions de dioxyde de soufre.

II. Quantification des émissions industrielles

« Lutter contre la pollution, c'est avant tout connaître et quantifier le mieux possible les différentes sources fixes et mobiles de pollution afin de définir des actions appropriées », (ALLARAY A, 1990). C'est dans ce but que la réalisation d'un programme européen expérimental a été demandée pour la collecte, la coordination, et la cohérence des données sur l'environnement et les ressources de la communauté européenne (BOUSCAREN MR et al., 1994). Ce programme appelé CORINE (COoRdination d'INformation Environnementale) concerne tous les domaines de l'environnement. Un sous programme appelé CORINAIR (BOUSCAREN MR, 1992) s'applique aux émissions déversées dans l'atmosphère.

Il mentionne que les inventaires d'émissions sont des données d'entrées nettement plus fiables et plus précises que les bilans estimatifs étant donné la forte sensibilité des modèles à des imprécisions sur la qualité des données d'entrées d'émissions. En effet, la plupart des bilans sont réalisés, soit à partir de facteurs d'émissions (US-EPA, 1973 - 1981), soit à partir des données fournies par la DRIRE (Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement), soit à partir de données regroupées sur un pays ou une grande région (SEMB A, 1978 - BENKOVITZ CM, 1982 - VELDT C, 1986 - LÜBKERT B *et al.*, 1989 ^(a-b)).

De plus, plusieurs études de sensibilité réalisées dans des laboratoires œuvrant pour l'amélioration de la qualité de l'air (RHOADS RG, 1981 - KASIBHATLA PS *et al.*, 1990 - SILLMAN S *et al.*, 1990) et en particulier dans le nôtre (NOLLET V *et al.*, 1992 - DECHAUX JC *et al.*, 1996 ^(a)) ainsi que ont montré que l'incertitude des données d'entrées d'émissions engendrait des erreurs dans les résultats obtenus par simulation lors de l'utilisation de modèles troposphériques. Pour obtenir des résultats de simulation crédibles et représentatifs de la réalité, ces constatations, qui peuvent sembler évidentes, impliquent que des mesures réalisées directement aux sources sont nécessaires.

Les inventaires d'émissions ont deux fonctions principales :

- fournir des cartes d'émissions aux experts en modélisation afin d'établir des corrélations entre émissions et retombées à distance, qu'ils s'agissent de polluants primaires ou secondaires,
- vérifier les effets des politiques énergétiques ou de réduction des émissions, qui, en matière de législation, si elles sont bien appliquées, doivent entraîner une réduction de la pollution qu'il sera possible de comparer avant et après la mise en vigueur de ces directives.

Les modèles atmosphériques utilisés ne seront optimisés que dans la mesure où des détails spatio-temporels précis seront fournis. Ils permettront d'interpréter les données expérimentales de terrain comme dans toute démarche scientifique mettant en relation cause et effet, et ensuite d'établir des stratégies de contrôle qui serviront à diminuer la pollution atmosphérique en tenant compte simultanément de la physico-chimie de l'atmosphère et de la dispersion.

Des autorités internationales comme l'US-EPA (Agence Pour l'Environnement des Etats Unis), qui est un organisme mondialement reconnu, et de nombreux auteurs recommandent des mesures directes à l'émission afin de réaliser des inventaires précis pour l'utilisation de ces modèles (US-EPA, 1992 - UNITED KINGDOM PHOTOCHEMICAL OXIDANTS REVIEW GROUP, 1993 - TILDEN JW *et al.*, 1982 - LOIBL W *et al.*, 1993).

C'est pourquoi, nous commençons à voir apparaître quelques trop rares exemples de descriptions de sites précis (SEXTON K *et al.*, 1983 - DEHEUL A, 1984 - FOSTER P *et al.*, 1985 - CAZIER F *et al.*, 1993 - DEVYNCK P, 1993 - DUVEAU O, 1994 - DECHAUX JC *et al.*, 1995 - RIGAL C, 1996 - VEILLEROT M, 1996 - MAZZUCA M, 1997).

Ce nombre restreint de données dans la littérature s'explique par le fait que la plupart des résultats de quantifications des émissions gazeuses d'un site donné sont généralement considérés comme confidentiels et ne sont donc pas publiés.

E. Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit un certain nombre de polluants mentionnés dans la législation, ainsi que leurs impacts sur la santé et l'environnement.

Pour parvenir à réduire les concentrations de ces polluants dans l'atmosphère, afin de les rendre moins nocifs, la constitution d'une banque de données de quantification des émissions spatio-temporelles de ces polluants doit être réalisée. Elle servira de base de données pour modéliser les émissions d'une entreprise, d'une ville, ou d'une région donnée. Cette modélisation permettra de comprendre le rôle que jouent les polluants dans la zone étudiée. Il sera alors possible d'établir une stratégie de surveillance et de contrôle afin de mettre en place des moyens de prévention et d'intervention dans des situations critiques.

Dans ce travail, notre premier but, sera de quantifier les émissions polluantes d'un certain nombre d'industries afin de réaliser un inventaire d'émissions très précis et d'utiliser celui-ci pour étudier l'impact des rejets de ces entreprises sur la pollution atmosphérique. Notre inventaire d'émissions est exprimé en kg/h sur des grilles ayant pour dimension 1 km². Cette résolution spatio-temporelle est fine et difficile à établir. Cependant, elle est la seule qui soit capable de répondre à la précision demandée par les modèles actuels. En effet, les données d'émissions existantes sont beaucoup trop imprécises pour être utilisées dans ce but de modélisation.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET VALIDATION DE LA CHAINE DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSE

A. Introduction

Les polluants atmosphériques nocifs pour notre santé et la végétation (*cf. Chapitre I*) et sont, comme nous l'avons vu, classés en deux grandes catégories :

- les polluants primaires émis directement par les sources fixes et mobiles,
- les polluants secondaires issus de la transformation chimique et photochimique des polluants primaires.

Comme nous l'avons indiqué, un des objectifs de notre travail est de réaliser une banque de données d'émissions polluantes de sources fixes afin d'alimenter un modèle physico-chimique et spatio-temporel. Ce modèle est capable d'évaluer l'évolution qualitative et quantitative des polluants, leur transport ainsi que leur retombée dans l'atmosphère.

Afin de prélever et d'analyser, *in situ* et en continu, les polluants issus des sources fixes, nous disposons d'un **laboratoire mobile** équipé. Ce laboratoire mobile permet, outre la réalisation de la banque de données, de visualiser en temps réel, l'impact des opérations effectuées par l'exploitant sur les installations.

A partir de ces mesures, il sera également possible de corrélérer les rejets atmosphériques à la procédure de fabrication de l'installation. Ainsi, l'exploitant disposera de données précises qui lui permettront d'envisager la mise en œuvre de moyens adaptés pour réduire ces rejets. Nous tenterons dans certains cas d'imaginer un moyen de modéliser ces émissions en fonction de la production et/ou de la consommation de produits bruts.

B. Description du laboratoire mobile

I. Les normes

La directive n° 84/360/CEE du 28 juin 1984 recense les substances polluantes les plus importantes à surveiller et l'arrêté du 3 mai 1995 énumère les polluants soumis à la taxe

parafiscale. En vertu de ces deux textes de loi qui stipulent quels sont les polluants à contrôler, le laboratoire mobile a été équipé d'analyseurs de dioxyde de soufre, d'oxydes d'azote (NO + NO_x), d'oxydes de carbone (CO + CO₂), d'oxygène (pour réaliser des bilans de combustion). Plus récemment, nous l'avons complété par l'installation d'un analyseur d'hydrocarbures méthaniques et non méthaniques.

Cet analyseur permet de suivre en continu les émissions d'hydrocarbures alors qu'en parallèle est réalisée une étude qualitative et quantitative ponctuelle par chromatographie couplée à une spectrométrie de masse (GC/MS). Ainsi, il est possible de vérifier la validité des résultats de l'analyse quantitative ponctuelle en les comparant à ceux obtenus par notre analyseur.

Le taux d'humidité, qui nous permet d'exprimer les émissions massiques, soit sur gaz humides, soit sur gaz secs, est déterminé par gravimétrie.

De plus, si les législateurs fixent des valeurs limites de concentrations de polluants dans les effluents des installations, il faut, afin de vérifier le respect de ces valeurs limites, codifier de manière suffisamment précise les méthodes de mesures des effluents. Les résultats obtenus seront alors cohérents et comparables dans différents pays et pour tous les organismes de mesures (*ENERGIE PLUS*, 1995). Ces méthodes de mesures font d'ailleurs l'objet de travaux de normalisation menés en France par la Commission X 43 B de l'AFNOR (Association Française de Normalisation) et, sur le plan européen, par le Comité Technique TC/264.

Aussi, la réalisation du montage du système de prélèvement et d'analyses du laboratoire mobile a tenu compte de la norme AFNOR X 43 - 300 sur « les émissions des sources fixes et l'échantillonnage de gaz en continu par méthodes extractives » (*AFNOR*, 1986). **Cette norme AFNOR définit les exigences applicables aux organes de prélèvement et de transfert des gaz destinés à alimenter les analyseurs en continu.** Elle décrit comment préparer l'échantillon en vue de l'analyse (dépoussiérage, et éventuellement desséchage). Il faut que cet échantillon soit représentatif des gaz que nous voulons mesurer. Pour cela, il doit être homogène et sa composition chimique doit rester inchangée. De plus, elle donne des informations sur le débit de gaz dans la ligne de transfert et indique comment procéder pour la prise de gaz, la filtration, l'élimination des composés condensables, la dilution. Elle procure également des renseignements sur la ligne d'analyse (matériaux, température, ...), sa mise en œuvre ainsi que sa maintenance.

Cependant, du fait de l'extrême diversité des problèmes, il n'est pas possible de normaliser une ligne d'échantillonnage dans sa totalité. Seule une association d'éléments permet de résoudre les problèmes spécifiques à chaque dosage. Par conséquent, il faut être

très vigilant quant au choix de la technique de mesure à retenir. En effet, pour obtenir des résultats représentatifs, la qualité des mesures dépend des conditions d'échantillonnage, de la méthode et du matériel utilisés. Le savoir faire de la personne chargée de la mise en œuvre du système est également important (HERZ O *et al.*, 1994). L'échantillonnage et le matériel utilisé dépendent de l'effluent à analyser. Or, compte-tenu de l'objectif fixé et de la diversité des installations que cela représente, il a été nécessaire d'envisager les situations les plus critiques, c'est-à-dire une multitude d'espèces présentes dans les effluents à des concentrations variables (ce qui sous-entend des interférences possibles lors de l'analyse d'une espèce et des gammes de mesure différentes pour une même espèce), des gaz très corrosifs, et enfin, des taux d'humidité et de poussières très importants dans les effluents.

Avec un tel cahier des charges, une étude de marché a été réalisée. Le choix des techniques de mesures a pris en compte le fait que les appareils d'analyses doivent être embarqués dans un laboratoire mobile qui risque d'engendrer beaucoup de vibrations pour les analyseurs. De plus, une étude de sensibilité et de fiabilité a été entreprise initialement par F CAZIER et JC DECHAUX sous l'égide de la DRRT de Villeuneve d'Ascq (Direction Régionale de la Recherche et de la Technologie). Finalement, la Société HARTMANN et BRAUN a été désignée pour élaborer les plans du système de prélèvement et d'analyse ainsi que pour équiper le laboratoire mobile en analyseurs adéquats.

II. Description de la chaîne de prélèvement et d'analyse

Le principe d'échantillonnage choisi pour l'analyse des effluents gazeux est la **méthode extractive** (MIZIER MO, 1990). Les gaz sont conduits de la cheminée vers les unités analytiques par l'intermédiaire d'un circuit étanche et inerte vis-à-vis des gaz à analyser appelé **ligne de transfert**. Cette ligne est complétée par une **ligne analytique** qui achemine l'échantillon gazeux jusqu'aux analyseurs.

1. Les lignes de transfert

Nous avons deux lignes de transfert :

- l'une est un tube de téflon (ou PTFE : PolyTétraFluoroEthylène, matériau inerte aux gaz corrosifs et insensible aux températures inférieures à 260 °C) chauffé par un système constitué de deux fils de cuivre parallèles qui sont recouverts d'une gaine spiralée en nickel/chrome avec des points de contact alternés. Cette ligne est appelée « **ligne chaude** » et mesure 40 mètres,

- l'autre ligne, appelée « **ligne froide** », est constituée d'un tube de PTFE de 80 mètres, simplement placé à température ambiante.

La quasi totalité des effluents gazeux à analyser sont chauds, poussiéreux et humides. Ces conditions sont, en effet, défavorables pour le transport d'un échantillon gazeux homogène dans la ligne de transfert. C'est pourquoi il faut prendre des précautions afin de ne pas altérer la composition chimique et la concentration des composés lors du prélèvement (PERRET R, 1986). C'est la raison pour laquelle, un **prétraitement des gaz** est effectué.

Ce prétraitement a pour but d'obtenir un échantillon de gaz homogène et représentatif qui pourra ensuite être analysé dans de bonnes conditions, ce qui permettra la réalisation d'analyses valables et de bonne qualité. L'échantillon de gaz doit arriver dans le système d'analyse dépoussiéré et suffisamment sec pour éviter tout risque de condensation dans la ligne de transfert, dans la ligne d'analyse et dans les appareils de mesures. Ceci, sans pour autant modifier les concentrations des polluants à doser ainsi que les polluants eux-mêmes (aspects quantitatifs et qualitatifs). Nous avons donc muni nos deux lignes de transfert d'équipements appropriés.

Nous utilisons une **sonde de prélèvement** dont la longueur varie en fonction du diamètre de la conduite de l'installation dans laquelle nous avons à effectuer nos prélèvements. Cette sonde en céramique résiste à des températures pouvant atteindre jusqu'à 900 °C. Elle est munie d'un **filtre à cartouche** (figure 1) de porosité inférieure à 10 µm qui constitue une première filtration. Un manchon chauffant maintient la cartouche filtrante à une température supérieure au point de rosée des gaz quels que soient les effluents à analyser (200 °C) et afin d'éviter tout risque de condensation à l'intérieur du filtre à cartouche.

Ensuite, vient s'adapter sur ce filtre, soit la ligne chaude, soit la ligne froide :

- La **ligne chaude** maintient les effluents gazeux à une température supérieure à leur point de rosée (environ 120 °C) durant toute la durée de leur transport. Comme le filtre à cartouche, elle évite la condensation des gaz ou leur passage en phase liquide.

- En ce qui concerne la **ligne froide**, l'eau est condensée volontairement en un point très localisé qui est le condenseur tangentiel (figure 2). C'est un récipient à doubles parois (vase Dewar) entre lesquelles circulent les effluents gazeux. Dans la cavité interne du condenseur tangentiel, nous introduisons de la carboglace (dioxyde de carbone solide : point de fusion à -78,5 °C) afin de mieux condenser l'eau des effluents qui passent dans les doubles parois.

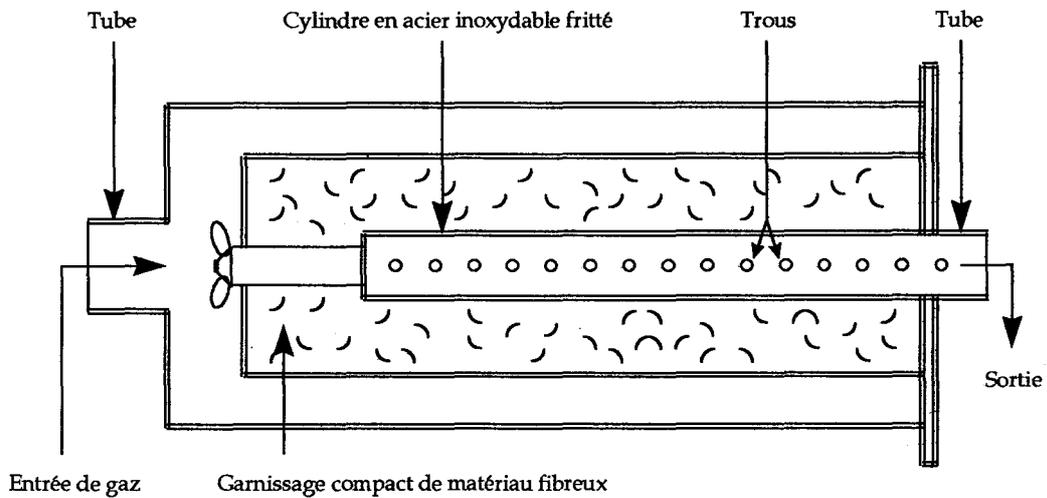


Figure II-1: Schéma simplifié d'un filtre à cartouche

Cette eau s'écoule alors dans un tube qui l'achemine dans un récipient fermé. Elle peut être pesée et même dans certains cas analysée. Le condenseur tangentiel est placé juste après le filtre à cartouche que nous remplaçons quelquefois pour des raisons de mise en œuvre par un filtre en coton dans le cas de la ligne froide. En effet, le condenseur tangentiel est assez volumineux et il n'est pas toujours possible d'installer l'ensemble du matériel sur la conduite des effluents gazeux. Une fois le condenseur tangentiel mis en place la ligne froide est connectée.

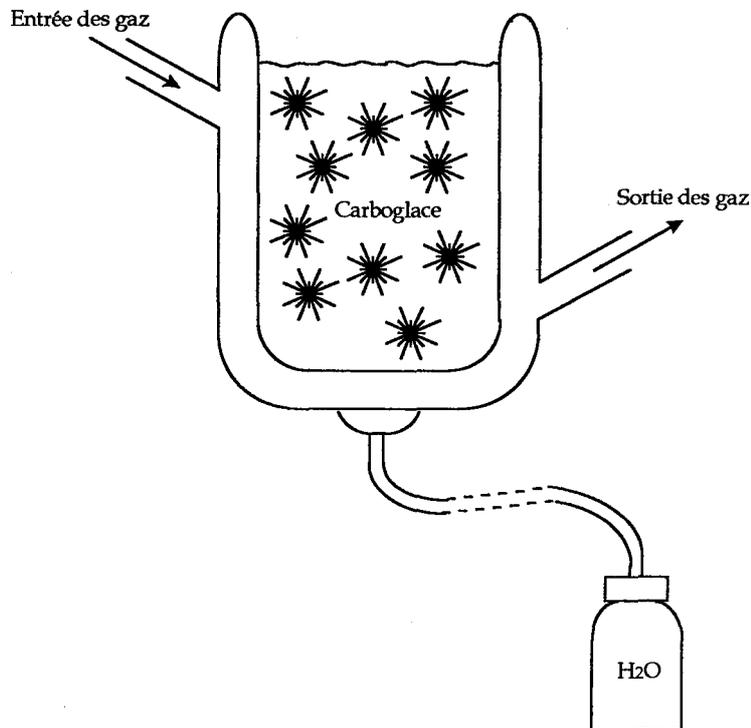


Figure II-2 : Schéma du condenseur tangentiel

La ligne analytique, qui se trouve à l'intérieur même du laboratoire mobile, est reliée à l'une ou l'autre des deux lignes de transfert des gaz utilisée sur le terrain.

2. La ligne analytique

La ligne analytique est identique quelle que soit la ligne de transfert utilisée. La ligne de transfert est branchée sur une **pompe à membrane** à tête chauffée. Cette pompe évite toute pollution éventuelle de l'échantillon par des vapeurs d'huile. Afin de réduire le temps de transport et les risques de transformation physico-chimique de l'échantillon gazeux, elle a un débit de gaz élevé (960 l/h). Ce débit est supérieur au débit nécessaire à l'unité analytique, seule une partie de l'échantillon est alors analysée et le gaz excédentaire est rejeté à l'aide d'une dérivation contrôlée par un régulateur de pression absolue. De plus, afin d'éviter tout phénomène de condensation cette pompe est chauffée à 150 °C.

Un nouveau **filtre à cartouche** de porosité plus fine (1 µm) est placé après la pompe. Il est chauffé à 150 °C par un manchon chauffant.

Un **système de réfrigération** est installé après le filtre à poussière. C'est un réfrigérant à compresseur qui possède un élément de refroidissement en PVDF (polyfluorure de vinyle). Cet élément est destiné à abaisser la température de rosée de l'échantillon prélevé à environ 2 °C dans un échangeur de chaleur. Les condensats de l'échantillon de gaz prélevé ainsi produits sont précipités dans une cuve de séparation pour être ensuite évacués. Ainsi, les condensats ne sont plus en contact avec les gaz. Ce système de réfrigération est muni de deux lignes de condensation indépendantes.

Un **filtre détecteur d'humidité** assure ensuite, en cas de déclenchement, l'arrêt de la pompe d'aspiration des gaz afin de ne pas introduire des résidus d'eau dans le système analytique. En effet, la présence d'eau fausserait les mesures infrarouges, et endommagerait le système analytique ainsi que les appareils de mesures.

A la sortie de ce détecteur d'humidité se trouve une **vanne à trois voies** qui peut assurer un balayage d'azote (gaz neutre) dans la ligne analytique pour permettre l'étalonnage du zéro des appareils de mesures et éviter tout colmatage par dépôts de certains composés contenus dans les effluents gazeux. La troisième voie peut être connectée à des bouteilles de gaz étalons qui permettent, le cas échéant, d'effectuer ou de contrôler l'étalonnage de la pleine échelle des appareils de mesures.

Après cette vanne à trois voies, se place un **régulateur de pression aval** afin que les analyseurs utilisés ne soient pas influencés par une éventuelle variation de pression dans le circuit d'analyse.

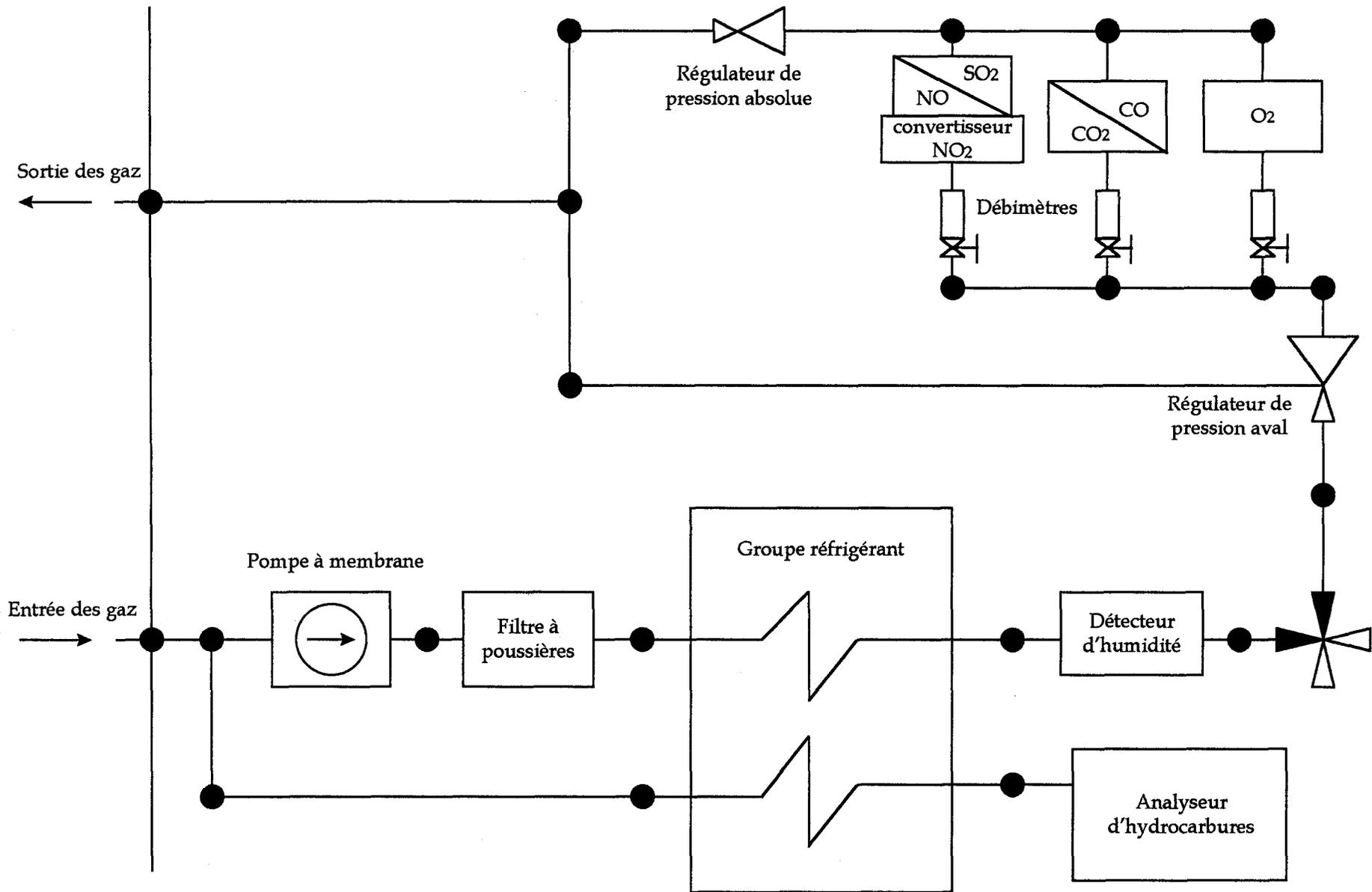


Figure II-3 : Schéma du système analytique

A la suite de ce régulateur, les **appareils de mesures** se positionnent en parallèle. Chaque analyseur est précédé d'un **débitmètre à bille** qui contrôle le débit de l'échantillon.

Les sorties de ces analyseurs sont reliées entre elles pour être raccordées sur un **régulateur de pression absolue** qui lui-même est rattaché au régulateur de pression aval et à la sortie des gaz d'analyses.

Toutes les jonctions entre les différents organes de la ligne d'analyse sont soit en acier inoxydable pour les parties chauffées, soit en PTFE, car des substances à caractère hautement agressif peuvent être présentes dans nos effluents gazeux (la figure 3 présente le schéma de la ligne analytique).

En ce qui concerne le temps que met l'échantillon pour se rendre depuis le début du prélèvement, c'est-à-dire depuis l'intérieur de la conduite de gaz sur laquelle les mesures sont effectuées, jusqu'aux analyseurs, nous avons calculé qu'il était de 9 secondes avec la ligne froide (80 mètres) et de 4 secondes quand la ligne chaude est utilisée (40 mètres). A ces temps de transfert s'ajoute le temps de réponse de la chaîne d'analyse (temps de stabilisation maximal du signal) qui est de 8 secondes. Donc, si nous voulons relier nos mesures d'émissions polluantes à des phases précises de la production de l'installation pour comprendre leur influence sur les variations de concentrations, il est nécessaire de décaler notre échelle de temps de 12 ou 17 secondes suivant la ligne de transfert utilisée. Ceci nous permet alors de dire que nous effectuons nos prélèvements de façon quasi instantanée.

3. Description des appareils de mesures

a. Généralités sur les principes de mesure existants

Nous présentons dans le tableau 1 un récapitulatif des méthodes existantes destinées à mesurer tout ces composés.

Trois types d'appareils de mesures ont été choisis pour équiper le laboratoire mobile. Certains d'entre eux fonctionnent sur le principe de l'InfraRouge Non Dispersif (IRND) et quantifient les oxydes de carbone (CO et CO₂), le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde de soufre (SO₂). Un autre type d'appareil quantifie l'oxygène grâce à ses propriétés paramagnétiques, et enfin nous avons un analyseur qui quantifie les hydrocarbures méthaniques et non méthaniques sur le principe de la Détection par Ionisation de Flamme (FID).

	SO ₂	NO	CO	CO ₂	O ₂	Hydrocarbures
Absorption IR	•	•	•	•		•
Absorption UV	•	•		•		
Corrélation par filtre gazeux	•	•	•			•
Interférométrie	•	•				
Fluorescence UV	•					
Chimiluminescence		•	•			
FID						•
Electrochimie	•	•	•		•	
Paramagnétisme					•	
Sonde zircone					•	
Conductivité thermique				•		

Tableau II-1 : Techniques de mesure suivant les composés

Les concentrations que nous aurons à mesurer vont de quelques dizaines à quelques milliers de ppm, un ppm étant une partie par million.

Un ppm correspond à $44,64 \times M \mu\text{g}/\text{m}^3$, à une température de 273 K et à une pression de 101 325 Pa, où M est la masse molaire du composé analysé.

b. Principe de l'InfraRouge Non Dispersif (IRND)

Plusieurs molécules hétéroatomiques (CO, CO₂, NO, SO₂, ...) absorbent le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes bien précises, en raison de la mise en rotation de la molécule autour de certains axes interatomiques, ou de vibrations intramoléculaires (*Cahier Technique de la Direction de l'Eau et de la Prévention des Pollutions et des Risques, 1990*). Les spectres d'absorption des gaz se présentent sous forme de « bandes » qui correspondent à une succession de raies fines séparées chacune par un écart de longueur d'onde identique (structure de bandes). Pour un gaz et un domaine précis de longueur d'onde, l'intensité d'une longueur d'onde donnée est fonction du nombre de molécules présentes sur le trajet du faisceau infrarouge, donc de la concentration de ce gaz et de la longueur du trajet optique (loi de BEER-LAMBERT).

Le rayonnement de la source infrarouge est partagé en deux faisceaux : l'un traverse une chambre de mesure remplie de l'échantillon de gaz à analyser, tandis que l'autre traverse une chambre de référence remplie par un gaz inerte (de l'azote par exemple). Les deux faisceaux atteignent ensuite un récepteur constitué de deux chambres séparées par une membrane et contenant toutes les deux le composé à analyser. Chacune des deux chambres

absorbe intégralement les radiations reçues. Ceci se traduit par une augmentation de la température proportionnellement à l'énergie du faisceau. Les chambres de réception se réchauffent alors différemment et engendrent un courant de compensation. Ce courant de compensation ainsi créé peut être alors transformé en signal de mesure au moyen de micro-capteurs.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'est pas totalement spécifique, puisque des composés peuvent absorber le rayonnement infrarouge à une longueur d'onde identique à celle de la molécule à doser. Il peut donc y avoir des interférences provoquées par exemple par de la vapeur d'eau qui a un spectre d'absorption très large dans l'infrarouge. Sa présence peut entraîner un chevauchement ou un recouvrement des bandes d'absorption infrarouge d'autres composés.

Pour s'affranchir de ces phénomènes d'interférences, des filtres optiques interférentiels ou filtres gazeux peuvent être interposés sur le faisceau infrarouge. Ils absorberont totalement les longueurs d'onde pour lesquelles il y aurait risque d'interférences. Cependant, le fait de placer de tels filtres diminue considérablement l'intensité du signal qu'il faut alors amplifier.

Il existe bien entendu d'autres techniques destinées à quantifier le dioxyde de soufre, le monoxyde d'azote et les oxydes de carbone. Cependant, elles présentent elles aussi des inconvénients liés à la technique de mesure. C'est ainsi que pour certains types d'appareils des études comparatives ont été réalisées (MAFFIOLO G *et al.*, 1975 - MIZIER MO, 1983 - PERRET R, 1986 - HARRISON RM *et al.*, 1986 - LERQUIER Y, 1987 - LERQUIER Y *et al.*, 1989 - CAZIER F, 1990 - VOLCKAERT F, 1993).

Pour calibrer ces appareils, le zéro est effectué à l'aide d'une bouteille d'azote pur fournie par la Société AIR LIQUIDE. Le calibrage de la pleine échelle est réalisé grâce à un dispositif interne, ce qui nous dispense d'avoir à transporter à l'intérieur du laboratoire mobile une bouteille de gaz de chacune des espèces à doser. Il permet le calibrage de la pleine échelle par interposition dans le faisceau de mesure, d'une cuve contenant une concentration connue du composé à analyser. Cette cuve se met en place, à la demande, dans le canal de mesure et sous balayage d'azote. Nous pouvons ainsi aisément étalonner et contrôler le calibrage des appareils.

Il existe des normes AFNOR pour chacune des espèces que nous désirons quantifier par cette méthode (tableau 2) :

Composé	SO ₂	CO	NO	CO ₂
Norme AFNOR	X 20 - 351	X 43 - 012	X 43 - 018	X 20 - 380

Tableau II-2 : Normes AFNOR concernant la quantification de chaque composé

Pour la mesure des oxydes d'azote, nous utilisons un convertisseur au molybdène qui réduit le dioxyde d'azote en monoxyde d'azote à 350 °C :



Il a été montré que cette réduction n'est pas sélective (CAZIER F, 1990) et que d'autres formes oxydées de l'azote telles que l'acide nitrique (HNO₃), l'acide nitreux (HNO₂), le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), le PAN, ... subissent cette même réaction. Néanmoins, ces molécules ne sont généralement pas présentes dans les rejets gazeux industriels que nous avons étudié.

Ce convertisseur est placé en série immédiatement avant l'analyseur de monoxyde d'azote. De ce fait, nous pouvons soit le mettre en fonctionnement et mesurer les oxydes d'azote (NO_x = NO + NO₂), soit le mettre hors tension pour ne mesurer que le monoxyde d'azote (NO).

La limite inférieure de détection de nos appareils de mesures est de 5 ppmV pour le dioxyde de soufre, le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote, et de 0,01 % V/V pour le dioxyde de carbone. Les gammes de mesure sont indiquées dans le tableau 3 en fonction du gaz quantifié.

	SO ₂	NO	CO	CO ₂
gammes de mesure	1 000 ppmV	1 000 ppmV	1 000 ppmV	20 % V/V
	2 500 ppmV	2 000 ppmV	2 000 ppmV	

Tableau II-3 : Gammes de mesure des appareils à IRND

c. Principe de la Détection par Ionisation de Flamme (FID)

La détection par ionisation de flamme permet de mesurer les concentrations des hydrocarbures méthaniques (HCM) et les hydrocarbures non méthaniques (HCnM). Cette

mesure s'effectue suivant la norme AFNOR X 43 - 301 relative aux composés organiques volatils.

Cette norme AFNOR suggère d'utiliser pour le prélèvement des hydrocarbures une ligne de transfert chauffée. Cette ligne de transfert devrait être ensuite raccordée à une ligne d'analyse également chauffée, afin d'éviter la condensation ainsi que le passage en phase liquide dans les lignes de certains composés organiques à basses températures. Or, il a été impossible de nous soumettre à cette recommandation compte tenu de la disposition des appareils à l'intérieur du laboratoire mobile qui empêche de chauffer une ligne allant du début de la ligne d'analyse au détecteur FID. Heureusement, une alternative est proposée, dans le cas d'une impossibilité de mise en œuvre : l'échantillon peut être condensé juste avant la mesure, à condition que la ligne qui le conduit au condenseur soit chauffée. Nous pouvons alors avoir recours à la ligne froide comme ligne de transfert puisque les échantillons gazeux circulent dans le condenseur tangentiel qui se trouve en début de ligne. Si nous voulons utiliser la ligne chaude, il est alors nécessaire de passer par un groupe réfrigérant. C'est pourquoi, nous avons réalisé une dérivation chauffée de la ligne d'analyse à l'intérieur du laboratoire mobile juste avant la pompe. En effet, le détecteur FID étant équipé d'une pompe, il n'aurait pas été judicieux de la mettre en série avec la pompe qui permet d'acheminer les effluents gazeux jusqu'aux autres analyseurs. Cette dérivation conduit une partie des gaz à analyser dans la seconde voie du groupe réfrigérant. Elle permet alors la condensation de l'échantillon, dont l'eau contenue dans l'effluent gazeux qui reste dans les condensats. Les gaz traversent ensuite un filtre en coton qui élimine les éventuelles poussières et piège les derniers reliquats d'eau. Ces gaz parviennent alors dans la pompe chauffée de l'analyseur.

La quasi totalité des composés organiques émet des ions en nombre quasiment proportionnel au nombre de carbones brûlés lorsqu'ils sont placés dans une flamme air/hélium/hydrogène. Une électrode polarisée positionnée au-dessus de cette flamme peut collecter ces ions. Leur décharge produit un courant sensiblement proportionnel au nombre de carbones introduits dans la flamme. L'intensité de ce courant permet de mesurer la concentration des composés organiques présents dans l'échantillon de gaz injecté dans la flamme.

L'inconvénient de cette méthode est que le détecteur n'est pas spécifique. Il répond à la totalité des composés organiques présentant des liaisons carbone-hydrogène. Cependant, notre analyseur permet quand même la distinction entre les hydrocarbures méthaniques et non méthaniques. La concentration d'hydrocarbures non méthaniques est obtenue par différence entre celle des hydrocarbures totaux et celle des hydrocarbures non

méthaniques. Pour cela le cycle de mesure comprend deux étapes. La première étape est la mesure des hydrocarbures totaux lorsque l'échantillon gazeux arrive directement sur le détecteur. Dans la seconde étape, l'échantillon gazeux traverse une cartouche de charbon actif qui piège les hydrocarbures méthaniques. L'échantillon parvient au détecteur exempt des hydrocarbures méthaniques. Durant les mesures des hydrocarbures totaux, la cartouche de charbon actif est balayée par de l'air zéro à contre-courant (nettoyage).

Les coefficients de réponse des composés organiques diffèrent selon les groupements fonctionnels des molécules.

Une étude menée en 1992 par l'INERIS (PERRET R, 1992) permet d'estimer le coefficient de réponse des différents atomes de carbone en fonction de la structure moléculaire des composés organiques (tableau 4) :

Nature de la liaison	Coefficient de réponse
aliphatique	1 par convention
aromatique	1
oléfinique	0,95
acétylénique	1,3
carbonyle	0
nitrile	0,3
amine	0,3
éther	0
alcool	0,2 à 0,6

Tableau II-4 : Coefficient de réponse des atomes de carbone en fonction de la structure moléculaires des composés

Ce tableau indique que l'indice de composés organiques mesurés par FID n'est pas rigoureusement identique au nombre de carbones organiques présents dans la molécule. Cependant, ces limitations ne sont pas gênantes dans la mesure où l'indice de composés organiques correspond à une mesure conventionnelle. Cet indice est exprimé en ppmV équivalent méthane qui est noté plus couramment ppmC (POULLEAU J, 1994).

Notre appareil comporte quatre gammes de mesure (5, 50, 500 et 5 000 ppmC) avec une limite de détection variant de 0,01 à 1 ppmC suivant la gamme de mesure utilisée.

d. Détection magnéto dynamique

Le principe de détection magnéto dynamique s'applique à l'oxygène. En effet, de tous les gaz, l'oxygène est l'un des seuls à avoir une susceptibilité magnétique importante, c'est-à-dire qu'il se soumet à une force lorsqu'il est placé dans un champ magnétique.

Afin de quantifier l'oxygène, le gaz échantillonné est soumis à l'intérieur de l'analyseur au champ magnétique d'un aimant, ce qui provoque une dissymétrie. Cette dissymétrie entraîne un couple de torsion sur un balancier. Les deux bras du balancier sont alors astreints aux champs magnétiques créés par les deux paires de pôles d'un aimant permanent. Le couple de rotation exercé sur le balancier est composé par un couple inverse électromagnétique qui donne naissance à un courant compensateur. Ce courant compensateur est directement proportionnel à la concentration en oxygène présente dans l'effluent gazeux (*Cahier Technique de la Direction de l'Eau et de la Prévention des Pollutions et des Risques, 1990*). Ce type de détection se rapporte à la norme AFNOR X 20 - 377.

La gamme de mesure de notre appareil s'étend de 0 à 25 % V/V avec une limite de détection de 0,01 % V/V.

4. Traitement des données

Pendant un certain temps, toutes les données obtenues lors de nos campagnes de mesures, étaient recueillies sur une imprimante six couleurs à raison d'un point de couleur pour chaque polluant marqué toutes les minutes. L'analyse des données devait se faire manuellement point par point ce qui rendait le travail long et fastidieux.

Par la suite, nous avons intégré un micro-ordinateur dans le laboratoire mobile. Comme tous nos appareils de mesures délivrent un signal standard 4 - 20 mA, ils ont pu être raccordés à ce micro-ordinateur équipé d'une carte analogique numérique et ceci grâce à l'aide précieuse de notre électronicien et de notre informaticien.

Nous pouvons désormais suivre à l'écran, les concentrations des polluants mesurées en fonction du temps.

Les données acquises sont moyennées et intégrées toutes les 60 secondes afin de ne pas saturer la mémoire du micro-ordinateur. Elles sont ensuite « passées à la moulinette » pour être exploitées sur des logiciels classiques d'analyses. La « moulinette » étant le nom du programme réalisé par notre informaticien qui permet le transfert des données.

III. Calcul de débit

Afin de convertir nos concentrations en flux d'émissions massiques horaires, nous devons mesurer également le débit de fumées des installations sur lesquelles nous effectuons nos mesures.

La norme AFNOR X 10 - 112 (AFNOR, 1977) fournit les indications nécessaires afin d'effectuer convenablement les mesures de vitesses des effluents gazeux qui nous permettent ainsi de calculer le débit.

Pour ces mesures, nous utilisons (conformément à la norme AFNOR), un « tube de PITOT double ». Il est défini par la norme AFNOR comme étant « un appareil constitué par une antenne cylindrique attachée perpendiculairement à une hampe permettant de mesurer une pression différentielle à partir de laquelle est déterminée la vitesse de l'écoulement du fluide dans lequel il est immergé. Il est muni d'orifices de prise de pression statique (percés tout autour de la circonférence de l'antenne sur une ou plusieurs sections de celle-ci) et d'un orifice de prise de pression totale (situé face au sens de l'écoulement au bout du nez axi-symétrique de l'antenne appelée étrave) ».

De plus, le tube de PITOT ne s'utilise qu'en régime d'écoulement laminaire c'est-à-dire sur un point de prélèvement se trouvant à une hauteur égale à cinq fois le diamètre de la cheminée, seule condition de bon fonctionnement d'un tube de PITOT double.

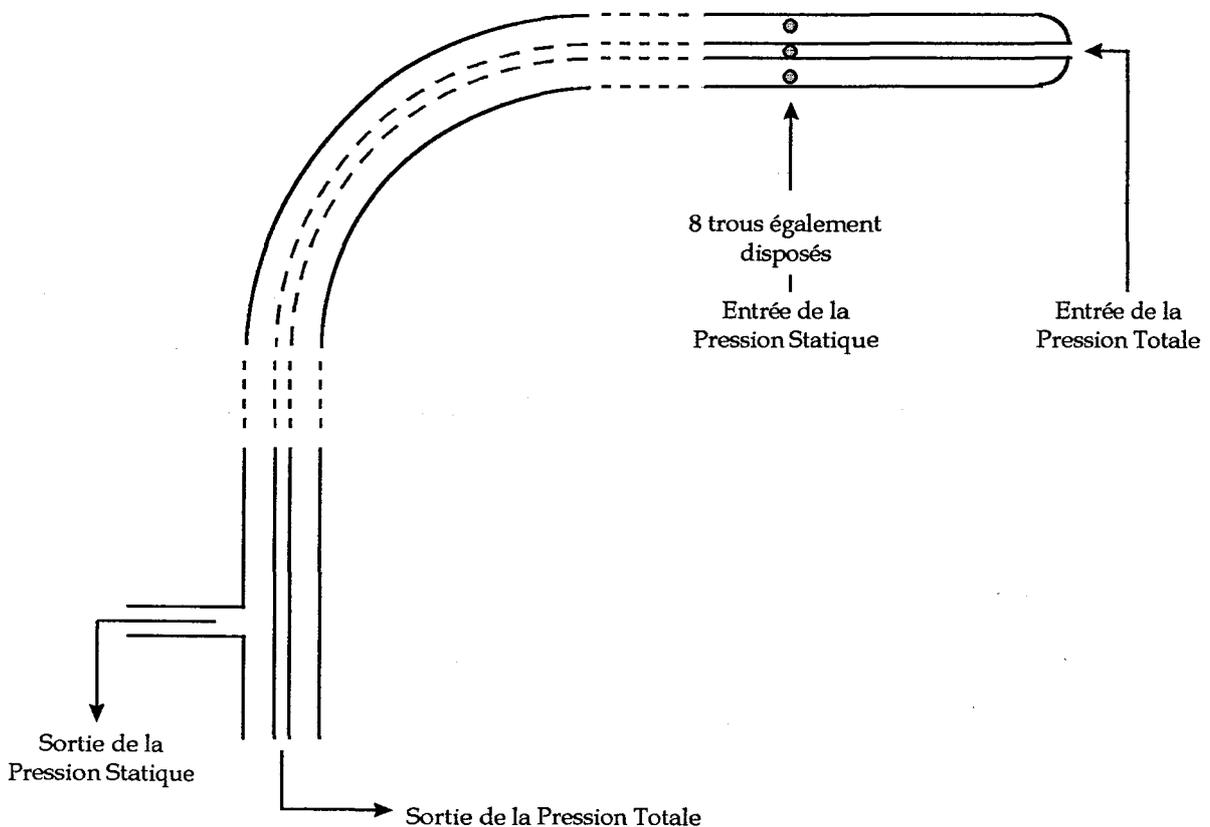


Figure II-4 : Représentation du tube de PITOT double

La norme AFNOR X 10 - 112 fournit également des indications concernant le choix de la section de mesure ainsi que les précautions à prendre pour palier l'influence d'une éventuelle turbulence des effluents gazeux.

La vitesse locale (en m/s) d'un fluide en écoulement permanent est donnée par la formule :

$$V_{(m/s)} = \alpha \times (1 - \varepsilon) \times \sqrt{\frac{2 \cdot \Delta p}{\rho}}$$

- α : coefficient d'étalonnage du tube de PITOT ~ 1
- $(1 - \varepsilon)$: facteur de correction de compressibilité ~ 1
- Δp : pression différentielle
- ρ : masse volumique locale du fluide qui est donnée par :

$$\rho = \frac{p \cdot M}{Z \cdot R \cdot T}$$

- p : pression statique locale,
- M : masse molaire du fluide parfait,
- Z : écart à la loi des gaz parfaits ~ 1 ,
- R : constante molaire des gaz ($= 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
- T : température statique.

Le tube de PITOT indique directement la pression statique, la pression dynamique et la vitesse d'écoulement des gaz. La pression totale est obtenue en additionnant la pression statique et la pression dynamique.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple chrome-nickel.

A l'aide des valeurs des vitesses, de la pression totale et de la température, nous pouvons alors calculer le débit des effluents gazeux dans la conduite de fumée en Nm^3/h . Le N, qui se lit « Normaux », signifie que le débit est donné dans les conditions normales de température et de pression ($\Theta = 273 \text{ K}$ et $P = 101\,325 \text{ Pa}$).

Sa formule, que nous avons redémontrée, est :

$$D_{(\text{Nm}^3/\text{h})} = \frac{\pi \times d^2}{4} \times \frac{273}{101325} \times \frac{101325 + P_t}{273 + \Theta^\circ} \times V_{(m/s)} \times 3600$$

- d : diamètre exprimé en mètre de la cheminée,
- P_t : pression totale en Pa,
- Θ° : température en $^\circ\text{C}$,
- V : vitesse des effluents gazeux à l'intérieur de la cheminée en m/s.

Il existe une autre façon de calculer le débit. Ce calcul est réalisé par une méthode indirecte que nous appelons « méthode des bilans ».

Pour cela, il faut connaître le type de combustible utilisé (gaz naturel, fuel, ...), ainsi que la quantité de ce combustible consommée en fonction du temps. Nous supposons alors que le combustible est brûlé de manière stoechiométrique, ce qui est souvent réalisé pour des raisons économiques et de bon fonctionnement.

Dans le cas du gaz naturel ne contenant que du méthane, nous écrivons alors :

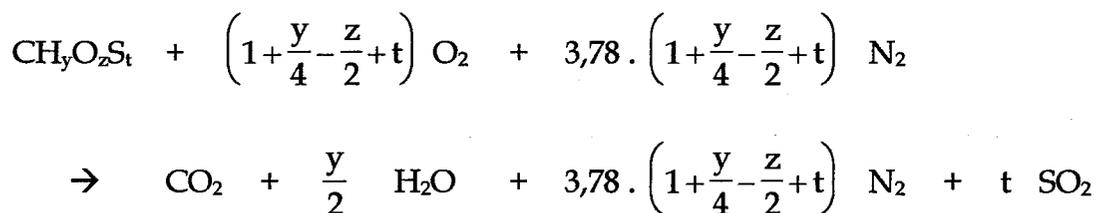


Or, comme la plupart du temps, l'oxygène utilisé pour la combustion est l'oxygène de l'air, nous avons :



Pour une mole de méthane brûlée, nous obtenons onze moles de "fumées". En connaissant alors le débit de gaz naturel à des temps précis, nous pouvons aisément calculer le débit de fumée rejetée.

Pour le fuel, ou un autre combustible différent du gaz naturel, nous utilisons l'équation suivante :



Il faut que nous connaissions alors, en plus du débit, la composition du combustible.

Bien entendu, cette méthode de calcul théorique est moins fiable que la mesure expérimentale effectuée avec le tube de PITOT. Cependant, elle peut nous être d'un grand secours lorsque la conduite des effluents gazeux est en dépression ou en régime d'écoulement turbulent, ce qui rend la mesure de pression au tube de PITOT impossible.

Connaissant le débit et les concentrations des composés, il nous est maintenant facile de calculer les émissions des polluants. Pour cela, il existe deux façons d'énoncer les émissions : l'une est de les exprimer en gaz humides, l'autre en gaz secs.

La formule de calcul des émissions sur gaz sec en kg/h est donnée par :

$$E_{\text{sec}}(\text{kg/h}) = [\text{ppmV}] \times 44,64 \times 10^{-9} \times M \times D_{(\text{Nm}^3/\text{h})} \times \frac{101325}{273} \times \frac{273 + \Theta^\circ}{101325 + P_t}$$

où $44,64 \times 10^{-9}$ est le coefficient obtenu en appliquant la formule des gaz parfaits $\left(\frac{n}{V} = \frac{P_t}{RT}\right)$ pour un gaz à 273 K et à une pression de 101 325 Pa pour exprimer des kg/m³ à partir d'une concentration exprimée en ppmV en les multipliant par la masse molaire M du composé.

$$1 \text{ ppmV} \Leftrightarrow 44,64 \times 10^{-9} \times M \text{ en kg/m}^3$$

Pour énoncer les émissions en gaz humides, il suffit de multiplier les émissions obtenues sur gaz secs par $\frac{100 - H}{100}$, où H est le pourcentage d'humidité présent dans les effluents. Nous obtenons ce pourcentage par pesée de l'eau recueillie par condensation au cours du temps.

$$E_{\text{hum}}(\text{kg/h}) = E_{\text{sec}}(\text{kg/h}) \times \frac{100 - H}{100}$$

Le pourcentage d'humidité est calculé en fonction de l'eau recueillie soit dans le récipient fermé qui suit le condenseur tangentiel lorsque la ligne froide est utilisée, soit à la sortie du groupe réfrigérant quand la ligne chaude est en service. L'eau recueillie est pesée et nous appliquons la formule suivante, que nous avons démontrée :

$$H_{(\%)} = \frac{m \times 8,31.10^{-3}}{18 \times 960 \times t} \times \frac{101325}{273} \times \frac{(273 + \Theta^\circ)}{P_t} \times 100$$

- m : poids de l'eau en gramme,
- t : durée de prélèvement réalisé en heure,
- 18 : masse molaire de l'eau
- 960 : débit de notre pompe à membrane en l/h.

IV. Etude des phénomènes d'interférences

Au cours des essais au laboratoire, nous avons constaté l'existence d'interférences sur les mesures du dioxyde de soufre et du monoxyde d'azote, où nous avons constaté que deux phénomènes d'interférences s'opposent.

Le premier, de type interaction physico-chimique, est le passage en phase aqueuse de NO et SO₂ qui conduit à la formation d'ions nitrites (NO₂⁻), et sulfates (SO₄²⁻) et qui diminue les concentrations réelles des effluents en monoxyde d'azote et dioxyde de soufre. Cela avait été déjà observé et quantifié lors d'essais en laboratoire (DEVYNCK P, 1993). Lors de l'utilisation de la ligne froide, il y a un écart d'environ 2 % pour la mesure du monoxyde d'azote et un écart de 20 % en ce qui concerne la mesure du dioxyde de soufre, tandis que lorsque la ligne chaude est utilisée, il a été remarqué un écart de 3,7 % pour la mesure du monoxyde d'azote et de 0,6 % pour la mesure du dioxyde de soufre. Hormis l'écart de 20 % qui concerne la mesure du dioxyde de soufre avec la ligne froide, ces écarts sont acceptables compte tenu de l'imprécision de 4 % donnée par le constructeur. Pour pallier ce problème de passage en solution du dioxyde de soufre avec la ligne froide, nous avons effectué différents essais afin de quantifier le dioxyde de soufre dissous dans l'eau en fonction du pourcentage d'humidité de l'effluent gazeux. Nous obtenons alors une estimation de la perte en dioxyde de soufre en phase liquide en connaissant le pourcentage d'humidité.

Le second phénomène d'interférences concerne le principe de mesure du dioxyde de soufre lui-même. En effet, en dépit de la présence des filtres optiques interférentiels dans notre appareil de mesures, des interférences optiques persistent. Après de multiples recherches, nous avons constaté que ces interférences étaient dues à une présence d'eau. Cette eau ne serait donc pas retenue en totalité par le système de réfrigération et arriverait tant bien que mal, de façon résiduelle, jusqu'à l'analyseur sans être décelée par le détecteur d'humidité, ce qui, au début, a été difficile à concevoir. Les bandes d'absorption du dioxyde de soufre en infrarouge se situent, (figure 5), dans les régions comprises entre 2500 - 2520 cm⁻¹, 1150 - 1170 cm⁻¹ et 1360 cm⁻¹ pour sa raie la plus intense (SCHÄFER K, 1995 - MELENDEZ J et al., 1995). Or, par rapport aux bandes d'absorption du dioxyde de soufre, les bandes de l'eau en infrarouge sont larges et très intenses (figure 6), et se situent dans les régions de 1300 - 1900 cm⁻¹ et de 3400 - 4000 cm⁻¹ (ROTHMAN LS et al., 1987).

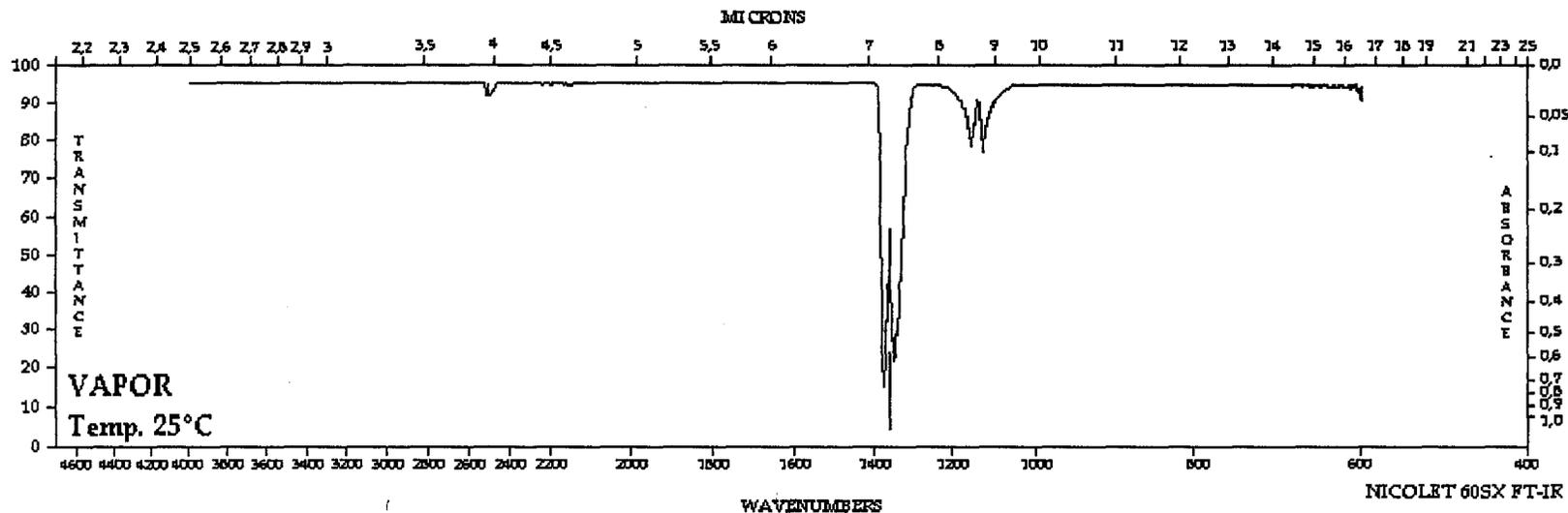


Figure II-5 : Spectre d'absorbance infrarouge de SO₂ (POUCHERT CJ, 1989)

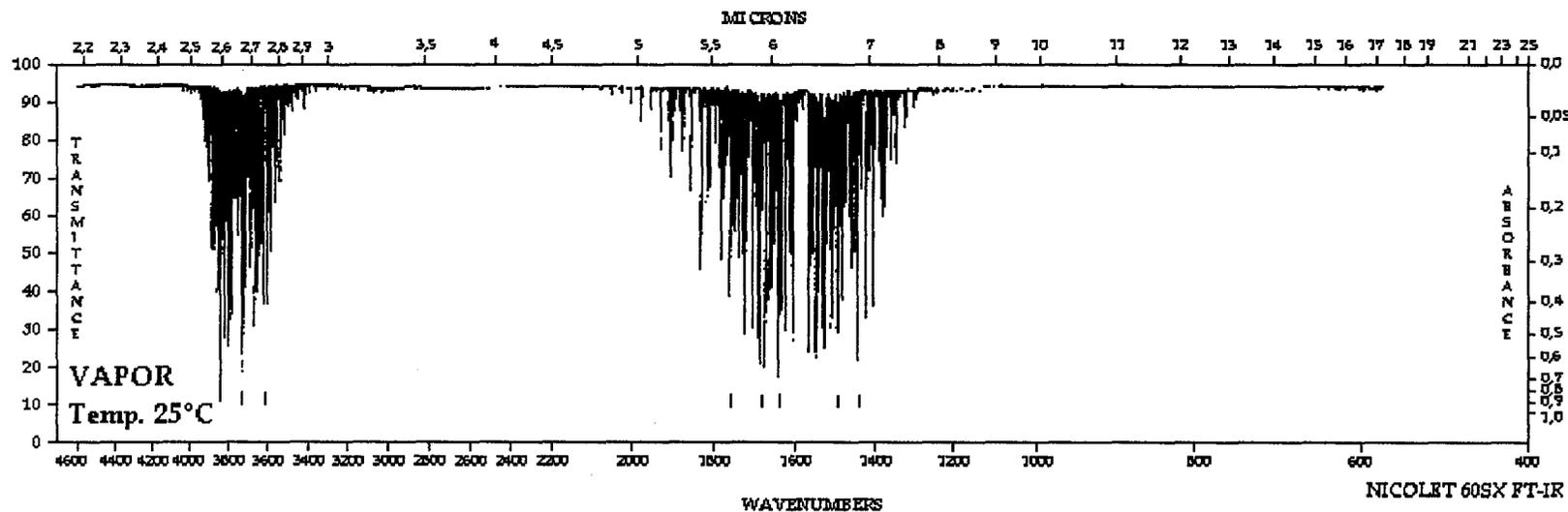


Figure II-6 : Spectre d'absorbance infrarouge de l'eau (POUCHERT CJ, 1989)

La superposition des spectres montre bien que l'eau peut engendrer une augmentation de l'intensité du signal infrarouge des bandes infrarouges présentes dans les longueurs d'onde caractéristiques du dioxyde de soufre même si celui-ci n'est pas présent dans les effluents gazeux que nous analysons. De plus, comme le signal infrarouge est amplifié par la présence de filtres optiques interférentiels placés sur le trajet du faisceau infrarouge, l'existence de l'eau sera accentuée et masquera d'autant plus les bandes infrarouges du dioxyde de soufre qui sont peu intenses par rapport à celles de l'eau. Pour quantifier l'impact de l'eau sur la mesure du dioxyde de soufre, nous avons réalisé différents essais au laboratoire. Parmi ces essais, l'un d'eux consistait à envoyer un flux d'azote dans de l'eau pour le charger en humidité. Ce flux humide était alors dirigé dans le système analytique en passant par le groupe de réfrigération. Nous avons alors constaté qu'une certaine quantité d'eau n'était pas piégée par le groupe réfrigérant ce qui provoquait une apparition de la valeur lue en dioxyde de soufre bien que notre flux d'azote en soit exempt. Nous avons également observé lors de ces essais que :

- la quantité d'eau non piégée par le groupe réfrigérant ne variait pas quel que soit le pourcentage d'humidité du flux d'azote introduit dans la ligne d'analyse,

- la valeur de la concentration lue en dioxyde de soufre était toujours identique.

Pour nous affranchir de ce problème d'humidité, plusieurs possibilités nous sont offertes :

- étalonner l'appareil avec des gaz humides et non des gaz secs, ce qui rend alors inutile la cellule interne de calibrage et nous impose d'embarquer une bouteille étalon de dioxyde de soufre,

- réguler la pression à l'intérieur du groupe réfrigérant, de cette manière, nous nous assurons d'avoir un débit constant sur l'ensemble du circuit ce qui évite alors une condensation d'eau supplémentaire. Cette condensation d'eau peut, en effet, être due à une variation de pression provoquée par l'encrassement progressif des filtres lors du prélèvement. Notre régulateur de pression aval devra alors être en acier inoxydable afin de résister aux éventuelles agressions dues à l'humidité des gaz. Cependant cette solution n'est pas parfaitement appropriée car l'eau présente dans notre système d'analyse s'y trouve de façon continue et non de façon aléatoire. Néanmoins, elle peut prévenir les phénomènes accidentels (RIPLINGER B, 1995),

- augmenter le pouvoir de condensation du groupe réfrigérant en fixant une pompe péristaltique qui accentuerait la vitesse d'évacuation des condensats. Cela minimiserait alors leur chance d'être entraînés dans la ligne d'analyse (MOTSCH M, 1988 - CURULLA A, 1996).

Etant donné que tout notre système analytique est rigide, nous avons choisi d'étalonner notre appareil de mesures de dioxyde de soufre sur gaz humides après avoir réalisé des essais de faisabilité. Cet étalonnage consiste à augmenter la valeur du zéro et à diminuer légèrement la pente d'étalonnage. Cette méthode, même si elle semble manquer de rigueur, s'est quand même avérée fiable et facile à mettre en œuvre lors de nos campagnes de mesures et des contrôles fréquents qui permettent de nous assurer du bon fonctionnement du laboratoire mobile.

Par ailleurs, nous n'avons pas remarqué de phénomènes d'interférences concernant les principes de mesures propres au monoxyde d'azote, ainsi qu'au monoxyde et au dioxyde de carbone.

En effet, la mesure du monoxyde d'azote est beaucoup moins sensible à la présence d'eau puisque ses bandes d'absorption dans l'infrarouge sont plus intenses que celles du dioxyde de soufre et plus éloignées de celles de l'eau. De plus, les filtres interférentiels améliorent de façon très notable la mesure du monoxyde d'azote, ce qui expliquerait pourquoi nous n'avons pas remarqué d'interférences dues à la présence de l'eau sur notre appareil de mesures.

Le monoxyde et le dioxyde de carbone ont également des raies très intenses dans l'infrarouge qui se trouvent à des longueurs d'onde très éloignées de celles des bandes de l'eau. Ceci justifie alors l'absence d'interférences relatives à la présence de l'eau. De plus, ces phénomènes d'interférences sont encore plus négligeables car le monoxyde de carbone a une structure de bande très caractéristique.

Afin de s'assurer que les problèmes d'interférences de notre laboratoire mobile étaient bien résolus, nous avons réalisé au laboratoire plusieurs contrôles destinés à mesurer des concentrations connues de gaz en ajoutant d'autres gaz susceptibles d'engendrer des perturbations dans la mesure. Ils ont consisté à envoyer ensembles plusieurs gaz provenant de bouteilles étalon fournies par la Société AIR LIQUIDE et de mesurer l'écart éventuel de concentrations dû à des interférences non décelées. Ces vérifications, bien qu'elles ne soient pas réalisées sur un pilote, nous ont permis de nous assurer de la bonne marche de notre chaîne de mesures. Ainsi nous avons contrôlé qu'il n'y avait pas de différences notables dans les résultats de mesures réalisés lors de ces essais.

Puis, afin de valider ces techniques de mesures, nous avons entrepris une campagne de mesures sur le terrain (DECHAUX JC *et al.*, 1996 ^(b) - MAZZUCA M *et al.*, acceptée 1998) dans le cadre d'un contrat financé par L'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). En effet, seules des comparaisons réalisées en milieu industriel avec d'autres laboratoires mobiles peuvent nous apporter la preuve du bon fonctionnement de notre

chaîne de prélèvement et d'analyse car chaque procédé de fabrication possède sa propre spécificité. Par exemple : une verrerie va rejeter des gaz riches en acide fluorhydrique, une usine d'incinération d'ordures ménagères des gaz riches en acide chlorhydrique, une sidérurgie des gaz riches en dioxyde de fer, ... et chacun de ces gaz peut engendrer des interférences nuisibles aux mesures.

C. Validation de notre chaîne de prélèvement et d'analyse

Cette campagne de validation de mesures des rejets industriels a été réalisée en collaboration avec la société AINF (Association INterprofessionnelle de France).

I. L'AINF

1. La société AINF

L'AINF est une société de contrôle, d'audit et de conseils techniques implantée dans les principales régions économiques de France. Elle a pour vocation d'aider les responsables d'entreprise à évaluer, prévenir et maîtriser les risques techniques et humains de leur activité. Elle fait partie des associations sans but lucratif reconnues d'utilité publique par décret du 25 mars 1897. De plus, elle bénéficie de la certification ISO 9002 en étalonnage - mesure, ainsi que des adhésions particulières de certains grands secteurs donneurs d'ordre (EDF, Nucléaire, Automobile, Sidérurgie, ...).

C'est une société diligentée par la DRIRE pour effectuer des contrôles réguliers et inopinés dans les installations industrielles.

2. Description du laboratoire mobile de l'AINF

L'AINF offre, grâce à son laboratoire mobile, plusieurs prestations :

- la première est de quantifier les polluants classiques issus des rejets industriels à l'atmosphère (O_2 , SO_2 , CO_2 , CO , NO_x , HCM, HCnM, N_2O),
- la deuxième est de doser les métaux lourds et les ions présents dans ces mêmes rejets (Cl, Zn, Ni, Cd, Pb, Co, Cr, Tl, Sn, As, Hg),
- et enfin la troisième est la mesure des polluants particuliers (poussières).

Bien entendu, des mesures de débit, de pression, de température et d'humidité sont également effectuées (BARDE P, 1993).

Dans ce système d'analyse, l'échantillon gazeux est prélevé en continu à l'aide d'une canne en céramique chauffée munie d'un filtre à cartouche de 10 μm également chauffé. L'échantillon est ensuite transféré dans une ligne de PTFE thermostatée à 200 °C de manière à prévenir tout risque de condensation.

Pour la mesure des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques, le prélèvement ne subit aucun traitement hormis le dépoussiérage. Il est injecté directement dans l'analyseur (principe de mesure à chaud).

En revanche, pour l'analyse des autres polluants gazeux, l'échantillon est épuré de la vapeur d'eau et des fines particules qu'il pourrait encore contenir (particules de taille inférieure à 2 μm). Cette opération se fait grâce à un groupe de condensation à effet PELETIER comprenant quatre étages placés en série. La pompe de prélèvement de 10 l/min est située entre les deux groupes de deux effets PELETIER (principe de mesure à froid). Les condensats formés sont évacués rapidement et en continu par un ensemble de quatre pompes péristaltiques à raison d'une pompe par groupe de condensation. Ceci a pour effet de limiter de la meilleure façon possible les contacts entre les gaz à analyser et les condensats pour éviter d'éventuels phénomènes de solubilisation.

Un thermocouple enregistre en continu la température des effluents gazeux à la sortie de la conduite de gaz de l'installation. Le calcul du débit s'effectue suivant la norme AFNOR X 44 - 252 à l'aide d'un tube de PITOT double et les points de mesures à réaliser sont choisis en fonction des caractéristiques de la conduite de gaz de l'installation. Le pourcentage d'humidité est mesuré par condensation à température ambiante de la vapeur d'eau contenue dans un volume connu de l'effluent gazeux.

Le traitement des données de mesures instrumentales est réalisé en continu sur un micro-ordinateur. Les résultats des mesures sont stockés toutes les dix secondes et une moyenne de ces résultats est enregistrée toutes les soixante secondes.

Le tableau 5 présente les appareils de mesures des deux lignes analytiques ainsi que nos gammes de mesure en fonction des polluants quantifiés.

	SO ₂	NO _x	CO	CO ₂	O ₂	COV
USTL	IRND	IRND	IRND	IRND	paramagn.	FID
	0-1 000 ppmV 0-2 500 ppmV	0-1 000 ppmV 0-2 000 ppmV	0-1 000 ppmV 0-5 000 ppmV	0-20 % V/V	0-25 % V/V	0-500 ppmC 0-5 000 ppmC
AINF	absorp. UV	chimilum.	IRND	IRND	électrochimie	FID
	0-1 000 ppmV	0-2 000 ppmV	0-10 000 ppmV	0-20 % V/V	0-21 % V/V	0-10 000 ppmC

Tableau II-5 : Principes et gammes de mesures des appareils utilisés

Des descriptifs de laboratoires mobiles (BARDE P, 1993 - MALLET M, 1994) et des comparaisons entre différents analyseurs (MAFFIOLO G *et al.*, 1975 - 1982) et même entre des chaînes d'analyses de plusieurs constructeurs (LERIQUIER Y, 1987 - 1989) ont déjà été publiés dans la littérature. C'est sur ces bases que nous avons entrepris une étude similaire (DECHAUX JC *et al.*, 1996 ^(b) - MAZZUCA M *et al.*, acceptée 1998) afin de vérifier le bon fonctionnement de notre chaîne d'analyse. De ce fait, en réalisant cette étude de comparaison, nous pourrions vérifier la qualité de montage du système de prélèvement et d'analyses et ainsi valider nos lignes de transfert et notre ligne analytique.

II. Campagne de validation

1. Description de la campagne

La campagne de mesures de validation a été réalisée principalement dans une cimenterie, durant cinq jours. L'objectif détaillé de cette campagne ainsi que les résultats obtenus, hormis les comparaisons, seront donnés dans le Chapitre III.

En ce qui concerne notre étude comparative, nous présentons dans ce paragraphe le montage que nous avons réalisé afin de pouvoir mettre en parallèle les résultats obtenus. Nous avons branché notre tête de ligne de transfert à quelques dizaines de centimètres de celle de l'AINF, ceci afin que les prélèvements analysés par les deux chaînes de mesures soient de composition identique, au même moment.

De plus, comme le mode de fonctionnement de la cimenterie rendait les concentrations des polluants gazeux très fluctuantes, la comparaison finale de nos résultats serait alors formelle. Soit, les résultats sont identiques pour le même temps et nous pourrions conclure alors que notre chaîne d'analyse a un fonctionnement identique à celle de l'AINF, soit les résultats ne concordent pas et nous aurons à revoir les lignes de transfert et d'analyse. Le principal inconvénient de cette fluctuation était l'impossibilité de comparer sur place nos résultats car les variations étaient trop soudaines au cours du temps.

Le premier jour, nous avons effectué le montage des lignes de transfert et mis les appareils de mesures sous tension afin qu'ils chauffent durant la nuit pour être prêts le lendemain matin. En effet, nos appareils mettent environ 4 heures suivant la température extérieure pour entrer en régime de fonctionnement.

Au matin du deuxième jour, les appareils de mesures du laboratoire mobile de l'AINF étaient opérationnels, alors que les nôtres n'étaient plus alimentés en électricité : les plombs du disjoncteur de la prise de courant sur laquelle était connecté notre laboratoire

mobile étaient hors d'état. Mais ce sont des impondérables de ce genre qui vous dynamisent une journée !... Après avoir essayé de remédier à ce dysfonctionnement, nous avons enfin pu commencer nos prélèvements à partir du moment où nos appareils sont entrés en régime thermique.

En outre, en plus de ces « petits problèmes électriques », un point froid est apparu, en cours de mesure, sur notre ligne de transfert : notre rhéostat, chargé d'alimenter en électricité le manchon chauffant placé autour du filtre à cartouche de la canne de prélèvement, était tombé en panne. Ceci a provoqué une condensation d'eau dans le filtre qui a engendré une solubilisation du dioxyde de soufre. N'ayant pas de matériel sur place pour nettoyer convenablement notre filtre, nous avons branché notre ligne de transfert sur la tête chauffée de l'AINF.

Nous tenons à préciser que la tête de ligne de l'AINF et la nôtre sont du même modèle et proviennent de la même société. Aussi, nous pensons que ce changement de tête de ligne n'entraînera pas de modification dans nos résultats de mesures ainsi que dans ceux de l'AINF. En effet, le filtre à cartouche chauffé a comme fonction d'éviter la condensation des effluents gazeux et d'empêcher les particules de gros diamètres de pénétrer dans la ligne de transfert. Il ne peut donc pas modifier le prélèvement et l'analyse des gaz. De plus, le filtre chauffé de l'AINF et le nôtre sont chauffés à la même température et ont la même porosité.

Au cours des jours qui ont suivi, le disjoncteur de notre prise d'alimentation globale du laboratoire mobile a eu quelques faiblesses. Ce dysfonctionnement nous a ralenti quelque peu durant nos mesures et explique pourquoi nos courbes de mesures sont disjointes par endroit dans le temps.

2. Résultats

Nous présentons sur la figure 7, les variations de concentrations de l'ensemble des polluants mesurés au quatrième jour de la campagne au cours de laquelle nos mesures n'ont presque pas été interrompues. Nous observons que les concentrations des polluants fluctuent beaucoup au cours du temps et que les concentrations de dioxyde de carbone présentes dans les effluents gazeux saturent notre analyseur. Ceci a aussi été le cas pour les concentrations de monoxyde de carbone mais de façon plus occasionnelle. Les mesures relevées par l'AINF sont identiques aux nôtres avec également des saturations pour la mesure du dioxyde de soufre et du dioxyde de carbone.

Cimenterie - Quatrième jour

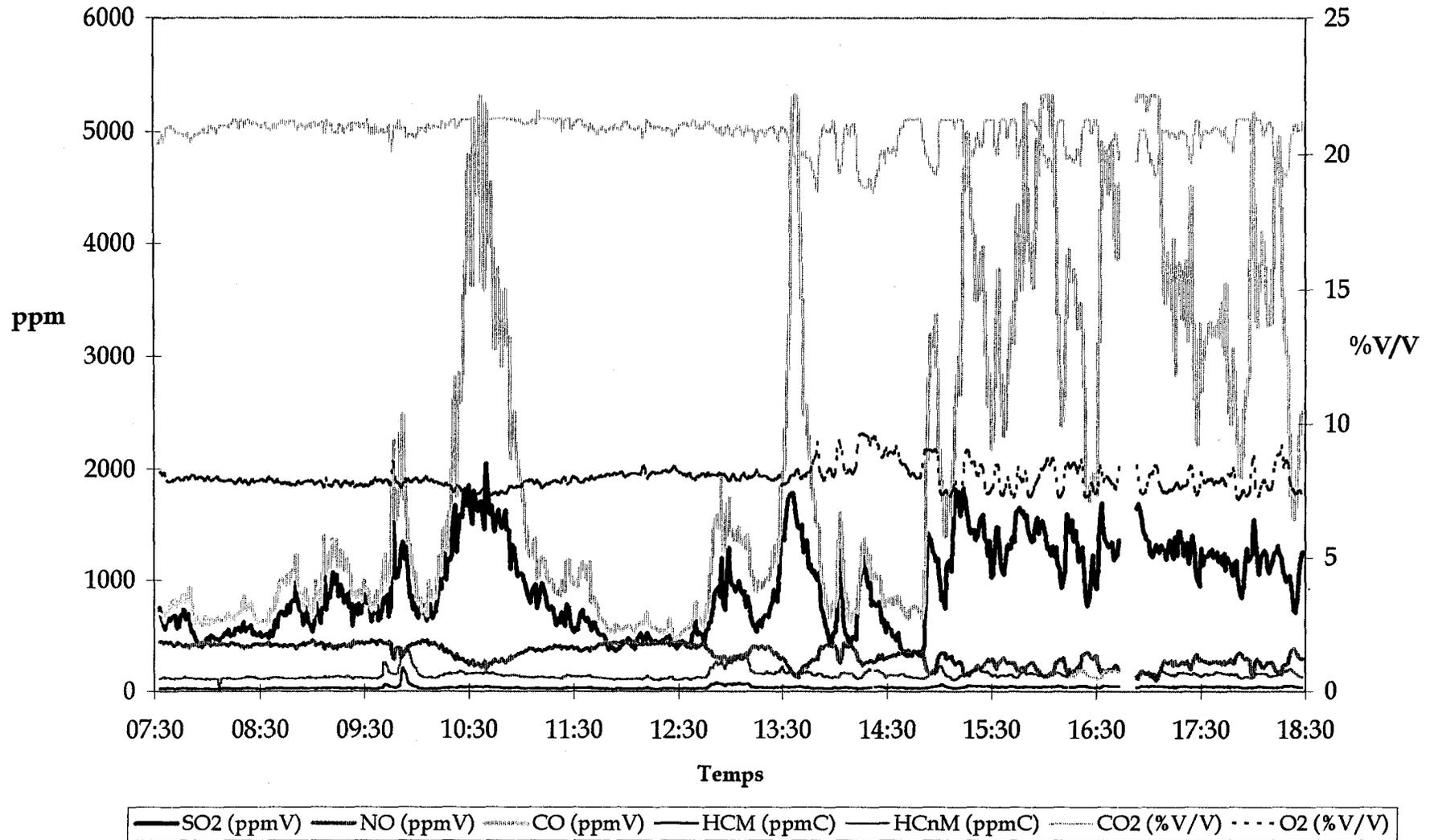


Figure II-7 : Résultats de mesures obtenus le quatrième jour de campagne dans la cimenterie

En revanche, du fait de l'étendue de leur gamme de mesure en monoxyde de carbone, les personnes de l'AINF n'ont pas observé de saturation pour ce composé.

La figure 8 présente nos mesures comparées à celles de l'AINF pour le dioxyde de soufre en fonction du temps le quatrième jour de campagne. La droite tracée est la courbe de tendance du rapport des valeurs de mesures de l'AINF sur les nôtres. Cette droite devrait avoir comme équation $y = 1$ si les résultats de mesures des deux laboratoires mobiles sont identiques. Nous constatons que nous obtenons une droite d'équation $y = -1.10^{-5}x + 1,007$, ce qui est plus que satisfaisant. Bien entendu, nous n'avons pas pris en compte les valeurs de mesures saturées de l'AINF. Cette figure nous montre alors, en fonction du temps, la similitude de nos mesures concernant ce composé malgré les petites « tracasseries » subies au début de la campagne.

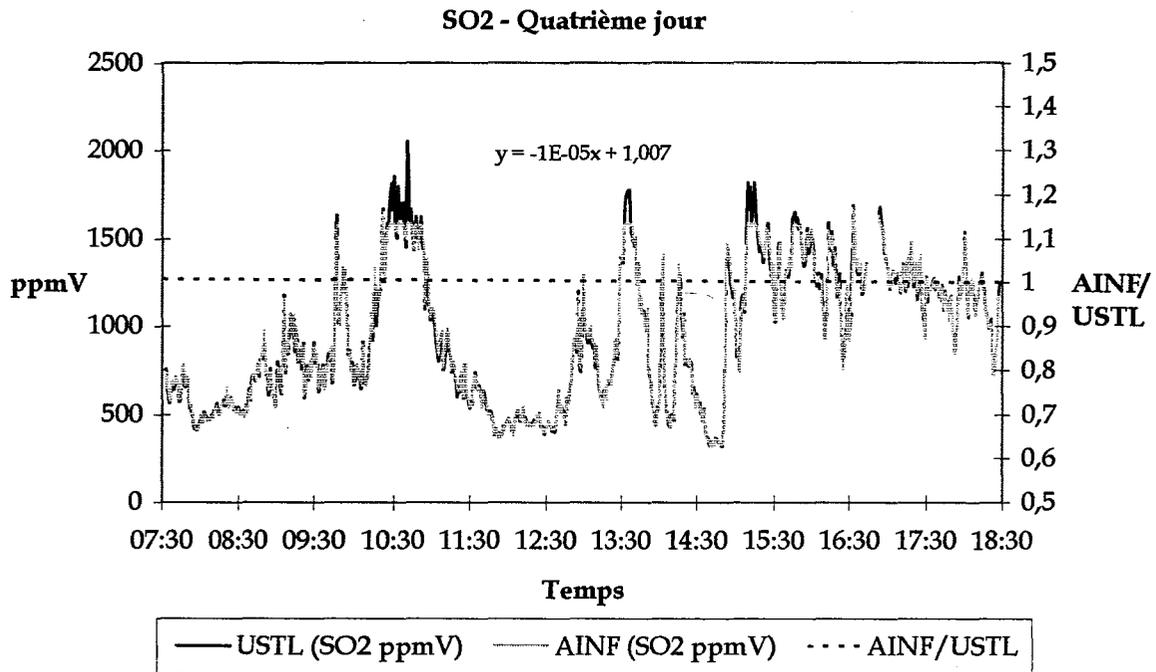


Figure II-8 : Comparaison en fonction du temps des mesures de SO₂ de l'AINF et de l'USTL

Les figures 9 à 14 montrent les valeurs de concentrations mesurées par l'AINF en fonction de nos valeurs. Elles sont représentatives de la journée de mesures au cours de laquelle les résultats ont été les meilleurs pour les différents composés que nous avons analysés en commun à l'exception du dioxyde de carbone. En effet, notre analyseur a saturé la majeure partie du temps en ce qui concerne ce composé, c'est pourquoi nous n'avons pas pu obtenir de résultats significatifs de comparaison le concernant.

Sur ces figures apparaissent aussi les courbes de tendance linéaire des points obtenus. Elles devraient passer par l'origine et avoir pour équation : $y = x$.

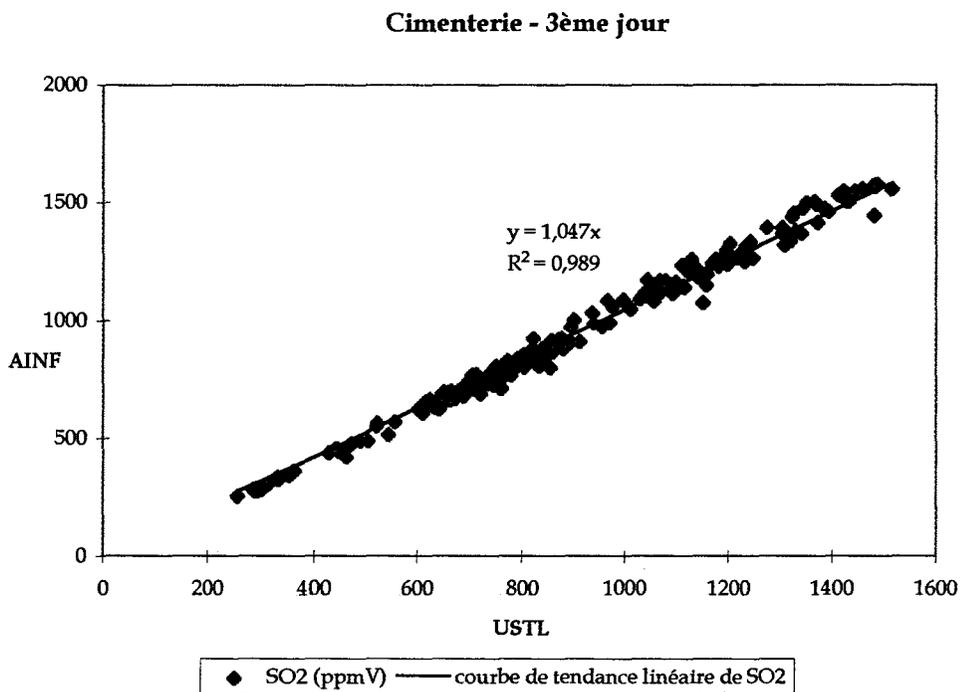


Figure II-9 : Mesures de concentrations de SO₂ de l'AINF en fonction de nos mesures

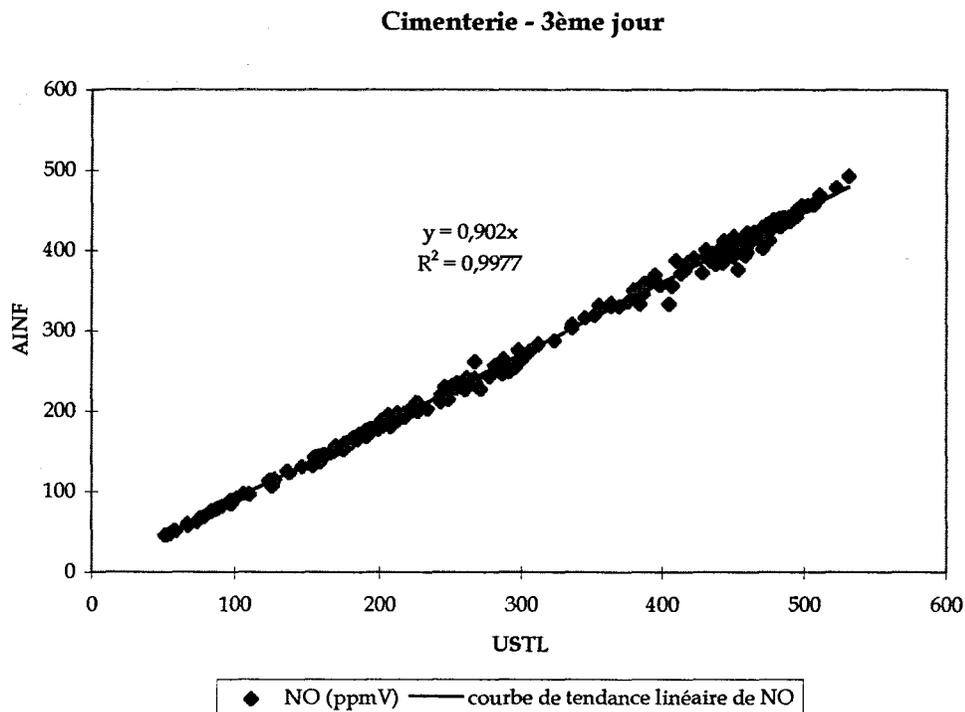


Figure II-10 : Mesures de concentrations de NO de l'AINF en fonction de nos mesures

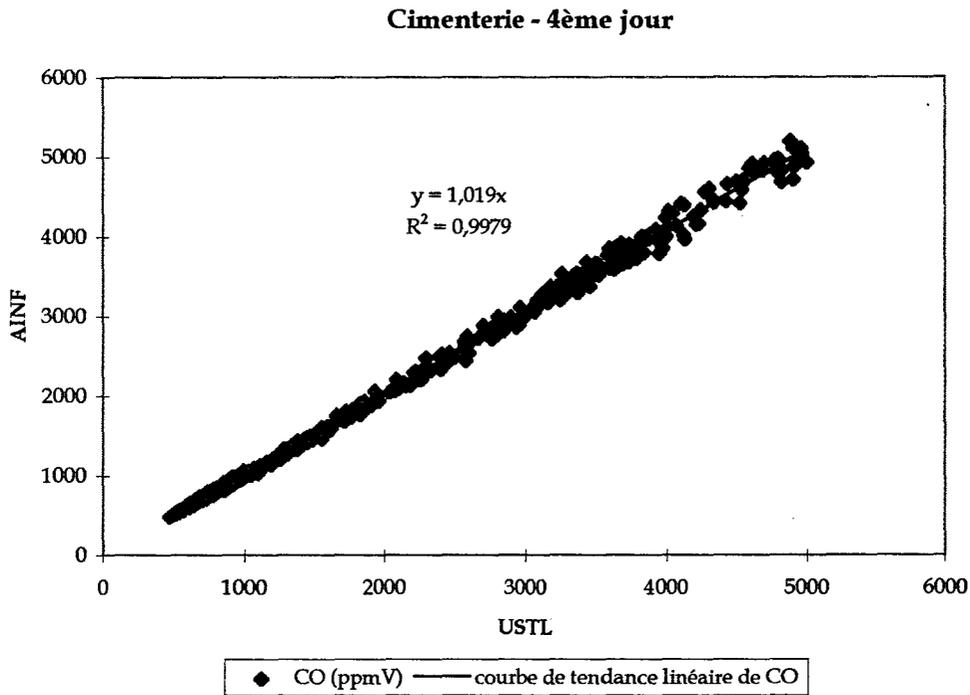


Figure II-11 : Mesures de concentrations de CO de l'AINF en fonction de nos mesures

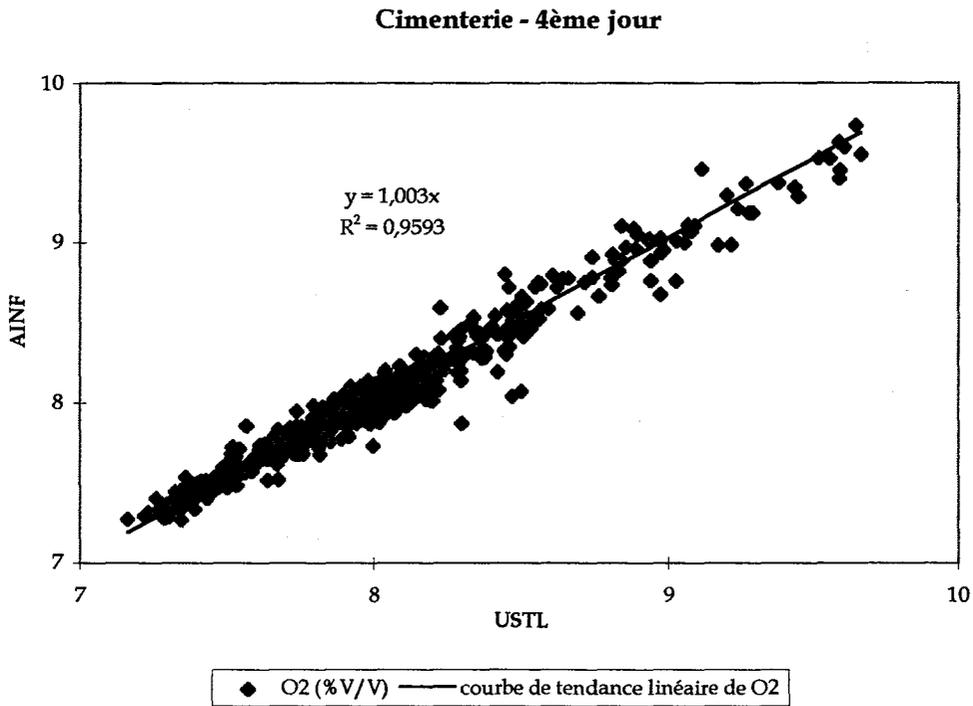


Figure II-12 : Mesures de concentrations de O₂ de l'AINF en fonction de nos mesures

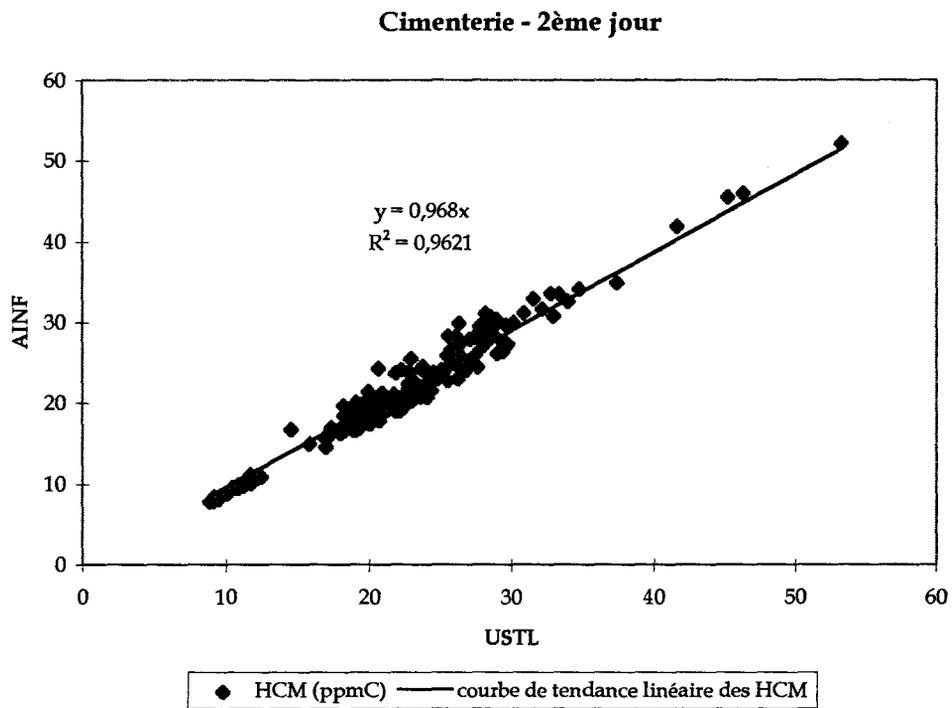


Figure II-13 : Mesures de concentrations de HCM de l'AINF en fonction de nos mesures

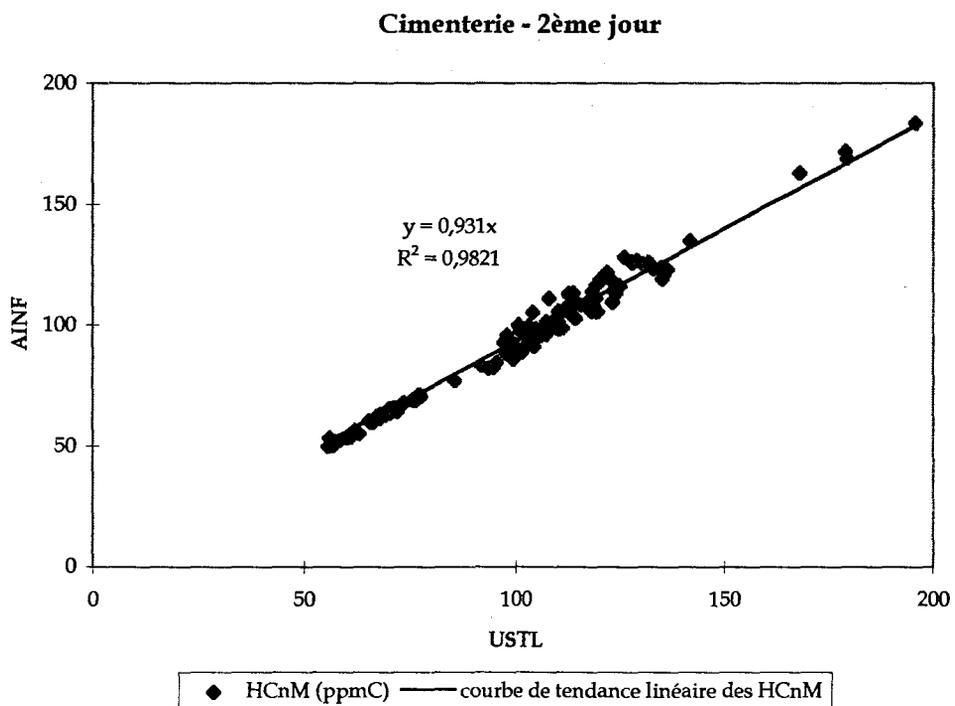


Figure II-14 : Mesures de concentrations de HCnM de l'AINF en fonction de nos mesures

Le tableau 6 rassemble toutes les équations de ces courbes en fonction de chaque jour de mesures pour chacun des composés analysés.

		SO ₂	NO	CO	O ₂	HCM	HCnM
2^{ème} jour	équation	y = 1,064 x	y = 0,939 x	1,032 x	y = 0,990 x	y = 0,968 x	y = 0,931 x
	coef. déterm.	0,995	0,9634	0,9981	0,9865	0,9621	0,9821
3^{ème} jour	équation	y = 1,047 x	y = 0,902 x	y = 1,022 x	y = 1,015 x	y = 0,716 x	y = 0,879 x
	coef. déterm.	0,989	0,9977	0,9976	0,9457	0,9351	0,937
4^{ème} jour	équation	y = 1,005 x	y = 0,857 x	y = 1,019 x	y = 1,003 x	y = 0,867 x	y = 0,912 x
	coef. déterm.	0,9972	0,9878	0,9979	0,9593	0,99	0,9659
5^{ème} jour	équation	y = 0,938 x	y = 0,875 x	y = 1,109 x	y = 0,998 x	y = 0,780 x	y = 1,040 x
	coef. déterm.	0,9454	0,9578	0,9854	0,9492	0,8925	0,9016
Moyenne	équation	y = 0,958 x	y = 0,874 x	y = 1,025 x	y = 1,006 x	y = 0,863 x	y = 0,915 x
Pourcentage d'erreur		4,2 %	12,6 %	2,5 %	0,6 %	13,7 %	8,5 %

Tableau II-6 : Equations des courbes de tendance linéaire et coefficient de régression linéaire

Le calcul de courbe de tendance linéaire, détermine la droite des moindres carrés pour une courbe représentée par l'équation $y = a x + b$ où "a" est le coefficient directeur de la droite et "b" son ordonnée à l'origine.

$$a = \frac{n \cdot (\sum xy) - (\sum x) \cdot (\sum y)}{n \cdot (\sum (x^2)) - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{(\sum y) \cdot (\sum (x^2)) - (\sum x) \cdot (\sum xy)}{n \cdot (\sum (x^2)) - (\sum x)^2}$$

Le coefficient de détermination R² compare les valeurs de y estimées aux valeurs de y réelles et varie entre 0 et 1. Un coefficient de détermination égal à 1 indique une corrélation parfaite de l'échantillon (aucune différence entre les valeurs y estimées et réelles). A l'inverse, un coefficient de détermination nul indique que l'équation de régression ne peut servir à prédire une valeur de y. Il se calcule par la formule :

$$R^2 = \left(\frac{n \cdot (\sum (x \cdot y)) - (\sum x) \cdot (\sum y)}{\sqrt{[n \cdot (\sum (x^2)) - (\sum x)^2] \cdot [n \cdot (\sum (y^2)) - (\sum y)^2]}} \right)^2$$

Nous avons alors, grâce à ce coefficient de détermination, une évaluation de la justesse des coefficients directeurs de nos droites ainsi que de leurs ordonnées à l'origine (égale à zéro).

L'avant-dernière ligne du tableau présente une moyenne pondérée du coefficient directeur de chaque droite pour chacun des composés.

Enfin, la dernière ligne est le pourcentage d'écart de nos mesures par rapport à celles de l'AINF pour un même composé.

En ce qui concerne les mesures du dioxyde de soufre, du monoxyde de carbone et de l'oxygène, nous pouvons conclure, à la lecture des résultats inscrits dans le tableau 6, que notre chaîne de mesures donne des résultats tout à fait corrects, lorsque nous les comparons à ceux obtenus par l'AINF.

En revanche, quelques incohérences sont observées concernant la mesure du monoxyde d'azote ainsi que celle des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques. Pour la mesure du monoxyde d'azote, nous avons des difficultés à expliquer ces divergences de résultats. Pour ce qui est des hydrocarbures, il semblerait, après discussion avec les personnes attachées à l'AINF, que ce soit l'appareil de mesures de l'AINF qui ait été victime d'une anomalie durant cette campagne, ce qui expliquerait les différences entre nos résultats.

3. Conclusion

Au cours de cette campagne de mesures, nous avons entrepris de valider notre chaîne analytique en comparant nos résultats à ceux obtenus par l'AINF sur un point de prélèvement mis en commun. Cette comparaison a été effectuée, en fonction du temps, sur une installation qui présentait de fortes variations de concentrations des polluants analysés. Après examen des résultats, il apparaît que nos mesures de dioxyde de soufre, d'oxygène et de monoxyde de carbone obtenues avec notre chaîne d'analyse sont en parfait accord avec celles de l'AINF.

Concernant la mesure du **dioxyde de soufre**, ce résultat est tout à fait encourageant puisqu'il démontre que nous nous sommes affranchis des différents problèmes d'interférences (solubilisation, présence d'eau). Ceci est renforcé par le fait que l'appareil de mesures de dioxyde de soufre de l'AINF possède une technique d'analyse différente de la nôtre et par conséquent ne peut présenter des interférences identiques.

La même conclusion peut être avancée pour la mesure de l'**oxygène** puisqu'une fois encore les techniques d'analyses des deux chaînes de prélèvement sont différentes.

Pour ce qui est de la mesure du **monoxyde de carbone**, le procédé de détection par IRND est très fiable et ne requiert pas de précautions particulières à prendre, ce qui est confirmé par la bonne réciprocité des résultats.

En revanche, les résultats des mesures du **monoxyde d'azote** nous rendent assez perplexes puisqu'ils sont discordants. Or, comme nous avons utilisé la ligne chaude, nous pouvons écarter l'hypothèse du passage en solution du monoxyde d'azote sous forme de nitrites. En effet, ce phénomène s'accompagne toujours de la solubilisation du dioxyde de soufre en sulfates qui est beaucoup plus rapide, ce qui est démenti par les résultats obtenus pour le dioxyde de soufre. De plus, nous avons effectué, à de nombreuses reprises, des contrôles d'étalonnage sur tous les appareils de mesures, ce qui écarte l'hypothèse d'une dérive de sensibilité de la mesure. En effet, nous avons vérifié au laboratoire la concentration de nos cellules internes servant pour l'étalonnage des appareils de mesures. Peut être s'agirait-il simplement d'un problème de type de détecteur, puisque l'AINF utilise la chimiluminescence comme technique de détection alors que nous employons l'infrarouge non dispersif. De plus, étant donné que les valeurs de mesures de l'AINF sont supérieures aux nôtres, nous pouvons supposer que c'est l'appareil de mesures de l'AINF qui est victime de phénomènes d'interférences, car ces différences se sont répétées au cours d'autres campagnes de mesures.

Les mesures comparatives des **hydrocarbures méthaniques et non méthaniques** n'ont pu être réalisées à cause des défaillances techniques observées sur l'appareil de mesures de l'AINF, dont les résultats étaient par conséquent peu fiables. Cependant, au cours d'autres campagnes de mesures réalisées en collaboration avec l'AINF dans des conditions identiques, points de prélèvement espacés de moins de cinquante centimètres sur une même conduite de gaz, nous avons pu constater que nos appareils de mesures d'hydrocarbures méthaniques et non méthaniques donnaient des résultats identiques.

Enfin, en ce qui concerne le **dioxyde de carbone**, nous ne pouvons nous prononcer avec exactitude car les rejets de fumées de la cimenterie présentaient des concentrations supérieures à celles susceptibles d'être mesurées par notre analyseur et celui de l'AINF. Cependant, nous n'avons aucune raison de douter du bon fonctionnement de notre appareil étant donné que la quantification de dioxyde de carbone s'effectue de manière identique à celle de monoxyde de carbone et que celle-ci ne nous a pas posé de problème particulier.

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons, grâce à cette campagne de mesures, validé notre système de chaîne analytique pour la grande majorité des constituants que nous souhaitons analyser.

D. Conclusion

Nous avons utilisé, testé et amélioré un laboratoire mobile se référant à la norme AFNOR X 43 - 300 relative aux exigences applicables aux organes de prélèvement et de transfert des gaz destinés à alimenter des analyseurs en continu. Nous avons choisi, pour chaque molécule à quantifier, une technique d'analyse conforme à une norme AFNOR donnée. De plus, nous avons résolu les problèmes d'interférences relatifs aux mesures du dioxyde de soufre (solubilisation, présence d'eau) et du monoxyde d'azote (solubilisation).

Puis, nous avons préparé une campagne de validation avec un organisme fiable, l'AINF, qui bénéficie de la certification ISO 9002 en étalonnage - mesure. Grâce à cette campagne, nous avons montré que notre ligne de transfert est performante. En effet, nous n'avons pas remarqué de décalage entre les mesures de l'AINF et les nôtres pour la mesure du dioxyde de soufre. Ceci implique que nous n'avons pas de passage en solution du dioxyde de soufre et, par conséquent, du monoxyde de carbone.

En ce qui concerne les mesures du dioxyde de soufre, de l'oxygène et du monoxyde de carbone, nous avons vérifié que notre ligne analytique était satisfaisante, puisque nos résultats de mesures sont quasiment identiques à ceux de l'AINF alors que les techniques de mesures sont différentes.

En revanche, un doute subsiste portant sur les mesures du monoxyde d'azote, des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques et du dioxyde de carbone. En effet, les écarts observés lors des mesures du monoxyde d'azote restent encore partiellement inexpliqués.

Cependant, comme nous l'avons indiqué, nous n'avons pas de raison de penser que nos mesures en hydrocarbures et en dioxyde de carbone puissent être inexactes étant donné que lors d'autres campagnes de comparaison réalisées avec l'AINF sur des points de prélèvement voisins dans une même conduite de gaz, nous avons pu vérifier que nos appareils donnaient des mesures identiques pour le dioxyde de carbone et les hydrocarbures méthaniques et non méthaniques.

C'est pourquoi, nous pouvons considérer que notre chaîne de prélèvement et d'analyse est correcte ce qui nous permettra d'élaborer un inventaire d'émissions fiable que nous pourrons exploiter ensuite pour étudier les effets de la pollution atmosphérique industrielle.

CHAPITRE III

CAMPAGNES DE MESURES

A. Introduction

Nous présentons, dans ce chapitre, les sites industriels dans lesquels nous avons réalisé des campagnes de mesures grâce à laboratoire mobile. L'objectif de ces campagnes est de construire une banque de données d'émissions qui servira par la suite pour la modélisation physico-chimique de la troposphère. Aussi, nous nous efforcerons de présenter le mieux possible les sites industriels dans lesquels ces mesures ont été réalisées afin de corrélérer nos résultats avec les étapes de la procédure de fabrication et ainsi de les moyennner en fonctions des cycles d'émissions. C'est dans ce but qu'après la description du site et l'exploitation des résultats, nous avons récapitulé les résultats d'émissions en fonction de la procédure de fabrication (production journalière ou cycles du process) afin de faciliter leur utilisation comme banque de données.

B. Fabrique de boîtes métalliques

I. Présentation

Cette usine produit des boîtes métalliques en acier pour boissons pouvant contenir soit un volume de 33 cl soit un volume de 50 cl. Elle a été construite en 1991 et fonctionne en semaine continue (7 j/7).

Ses principales matières premières sont des feuilles d'acier (46 800 t/an), des basecoats (7 555 t/an), des encres (56 t/an) et des sprays (2 250 t/an). Son combustible est le gaz naturel. Sa production est de 1,2 milliards de boîtes/an.

Il existe deux lignes de fabrication dans cette usine, une pour des boîtes de 33 cl (ligne 1), l'autre pour des boîtes de 50 cl (ligne 2). Chaque ligne comprend deux parties : le Front End et le Back End (figure 1).

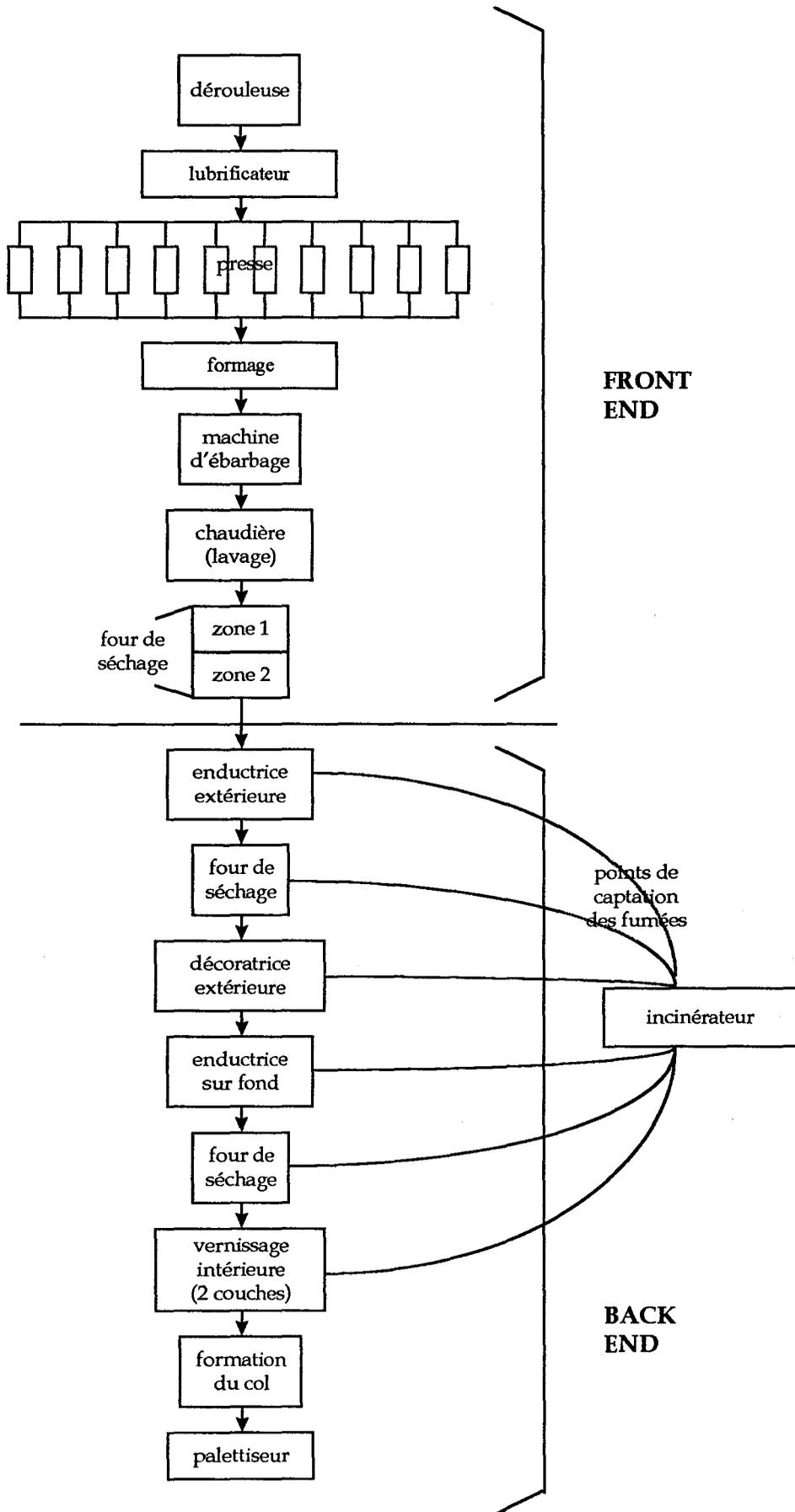


Figure III-B-1 : Plan d'une ligne de fabrication

Le Front End est la partie de l'usine où sont formées les boîtes métalliques à partir de feuilles d'acier. Elle est constituée de deux chaudières, de deux fours de séchage et de deux refroidisseurs par ligne. Les chaudières servent à chauffer l'eau de lavage des boîtes métalliques formées. Les fours sèchent ces boîtes qui sont ensuite refroidies par l'air provenant des refroidisseurs. Cet air est aspiré par deux cheminées se trouvant sur le toit de l'usine. Les fours de séchage sont constitués chacun de deux zones. Ces zones ont des températures intérieures différentes (185 °C et 195 °C) et sont placées en série (figure 2). Chaque zone d'un même four possède une conduite d'évacuation de fumées qui lui est propre.

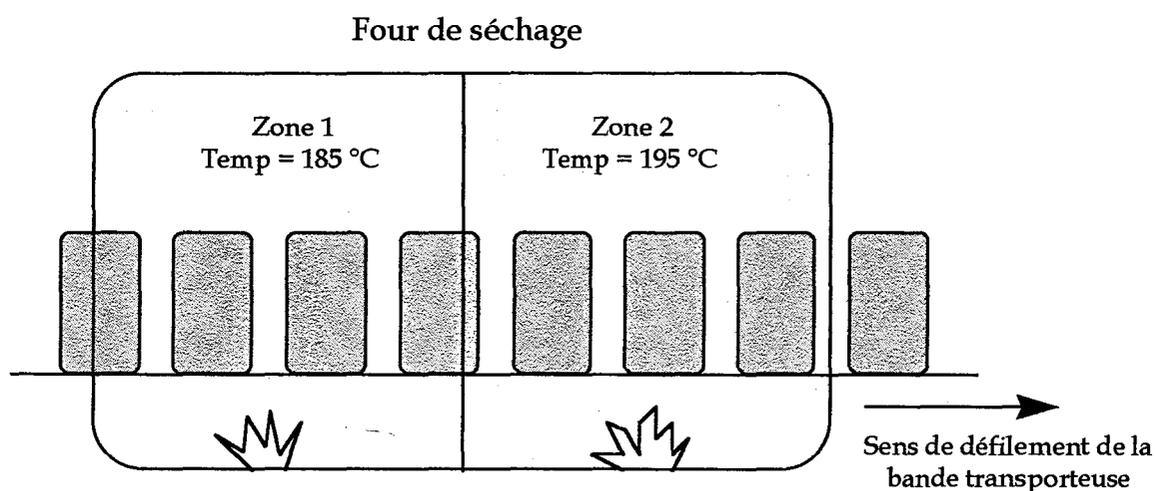


Figure III-B-2 : Four de séchage du Front End

Le Back End est la partie de l'usine où sont décorées et protégées les boîtes métalliques formées. Elle est constituée de huit fours qui sèchent les vernis déposés à l'intérieur et à l'extérieur des boîtes métalliques.

Indépendamment de ces deux parties, se trouve un incinérateur qui brûle tous les effluents gazeux captés à l'intérieur de l'usine (captation aux machines de vernissage, aux fours de vernissage, aux « enductrices », aux « décoratrices », ... en tout 200 points de captation).

II. Procédé de fabrication

1. Le Front End

Les feuilles d'acier arrivent à l'usine sous forme de bobines d'une longueur de 5 500 mètres. La bobine est placée sur une dérouleuse et la bande passe dans un lubrificateur. Elle est ensuite dirigée dans la presse. Cette presse fonctionne à 200 coups/min et produit 10 coupelles à la fois. Une bande transporteuse achemine les coupelles jusqu'à la machine qui forme les corps de boîtes. La coupelle est ainsi transformée en boîte cylindrique en une opération unique. La production est d'environ 35 boîtes par minute et par ligne de fabrication. Ensuite, la boîte est conduite à la machine d'ébarbage. Cette opération permet de couper la boîte à la hauteur exacte avant de l'envoyer au lavage.

A cette étape, divers contrôles de qualité sont effectués en continu sur la ligne, par les opérateurs qualité itinérants, pour vérifier la conformité aux spécifications du cahier des charges (hauteur de boîte, concavité du fond et épaisseur de la paroi).

La boîte est ensuite retournée et convoyée jusqu'à une bande transporteuse ajourée qui passe par une série de zones de nettoyage et de traitement. Ces opérations enlèvent la saleté, le lubrifiant des opérations précédentes, puis traitent chimiquement la boîte (intérieur et extérieur) afin d'obtenir une adhérence optimale des enduits et des encres d'impression.

Après le lavage, la boîte est séchée dans un four. Cette opération est complètement commandée par un système automatique de régulation qui permet d'assurer une qualité constante. Des contrôles périodiques sont effectués par un Inspecteur du Contrôle Qualité.

2. Le Back End

La formation de la boîte étant terminée, la boîte est acheminée jusqu'à la machine d'enduction extérieure. Pour cela, elle est placée sur un mandrin qui la fait passer devant un rouleau enducteur. Ce rouleau applique une couche extérieure sur la boîte en rotation. Ensuite, la boîte est transférée du mandrin sur une chaîne à aiguilles qui lui fait traverser un four de séchage. A cette étape, des contrôles périodiques du poids et de la répartition de l'enduit sont effectués. La boîte est ensuite amenée à la machine à décorer où elle est de nouveau montée sur un mandrin. L'encre d'imprimerie, qui a subi une série de transferts sur les rouleaux de l'encrier, est déposée sur un cliché comportant les motifs choisis. Ce cliché transfère le motif sur une feuille de caoutchouc qui est fixée sur un cylindre. D'autres

couleurs (six au maximum) sont ainsi transférées, en cascade, sur la boîte enduite pour constituer la décoration complète. A partir du moment où le motif est imprimé sur la boîte, celle-ci est transférée du mandrin sur la chaîne à aiguilles qui la transporte dans une machine d'enduction. Un film de vernis est appliqué sur le tour du fond de boîte, puis la boîte est dirigée dans un four afin de durcir et de sécher les encres et les vernis. La boîte passe alors au vernissage intérieur qui s'effectue en deux couches. Après la formation du col et du bol à sertir, elle est ensuite acheminée vers les derniers contrôles. La boîte est finalement amenée jusqu'au palettiseur où un contrôle visuel est effectué avant la dernière étape de palettisation.

III. Mesures effectuées

Nous avons effectué nos mesures de polluants inorganiques uniquement sur les cheminées relatives à la partie Front End de l'usine ainsi qu'à l'incinérateur. En effet, étant donné la courte durée de la campagne de mesure, nous avons choisi la partie Front End puisque la partie Back End émet majoritairement des polluants organiques (laques et vernis). De plus, notre analyseur d'hydrocarbures totaux est brutalement tombé en panne à notre arrivée sur le site et nous n'avons pas pu le réparer sur place ce qui a renforcé notre choix du lieu de prélèvement.

Les cheminées sur lesquelles nous avons réalisé nos prélèvements se situaient sur le toit de l'usine. Pour les deux cheminées des chaudières, nous avons utilisé la ligne froide car ces cheminées se trouvaient à plus de 40 mètres du laboratoire mobile. En revanche, nous avons employé alternativement nos deux lignes de transfert sur les cheminées des fours de séchage afin de comparer nos lignes. Cependant, nous n'avons pu réaliser cette comparaison sur la cheminée de l'incinérateur car la plate-forme qui nous permettait l'accès à celle-ci était trop étroite et nous ne pouvions pas installer l'ensemble du matériel de la ligne froide.

IV. Résultats

Nous comparerons, pour chaque point de mesure, nos résultats de concentration et non nos résultats d'émissions qui font intervenir la valeur du débit. En effet, de cette manière, nous ne faisons influencer qu'un seul facteur ce qui nous paraît plus simple pour mener à bien cette comparaison.

De plus, afin de ne pas alourdir nos figures et d'obtenir une meilleure lisibilité des concentrations mesurées, nous ne les présenterons que sur une durée restreinte du temps et non sur la durée totale de nos prélèvements.

Les émissions massiques sont exprimées sur gaz humides.



1. Mesures de température, de pression et calculs d'humidité

Les mesures de ces paramètres ont été effectuées le jour où nous avons réalisé nos prélèvements et plusieurs fois dans la journée.

L'humidité est calculée en fonction de l'eau recueillie lors de nos prélèvements et le débit de chaque cheminée est calculé en fonction des mesures de pression et de vitesse relevées avec le tube de PITOT (les résultats de ce calcul sont donnés dans la partie confidentielle). La température des fumées a été mesurée à l'aide du thermocouple chrome/nickel.

	C. 1	C. 2	FS L ₁ Z ₁	FS L ₁ Z ₂	FS L ₂ Z ₁	FS L ₂ Z ₂	Inc.
H ₂ O (%)	0	0	0	0	0,4	0	0,63
Temp. fumées (°C)	210	190	140	160	140	180	145
Pression (Pa)	101 306	101 351	101 075	100 985	101 215	101 165	-

C. x = Chaudière x, FS L_x Z_y = Four de séchage Ligne x Zone y, Inc. = Incinérateur.

Tableau III-B-1: Humidité, température, pression et débit sur les différents points de prélèvements

2. Chaudières

Les deux chaudières sont alimentées en gaz naturel et chauffent l'eau destinée à laver les boîtes métalliques formées au Front End. La première se situe sur la ligne 1 (boîtes de 33 cl) et la seconde sur la ligne 2 (boîtes de 50 cl) de fabrication.

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de la ligne froide.

a. Chaudière de la ligne 1 (33 cl) de fabrication

La figure 3 présente les courbes de mesures effectuées à la chaudière de la ligne 1 de fabrication le 27 avril 1995. Sur cette figure les concentrations de CO sont divisées par cinq afin de permettre une meilleure lisibilité des courbes.

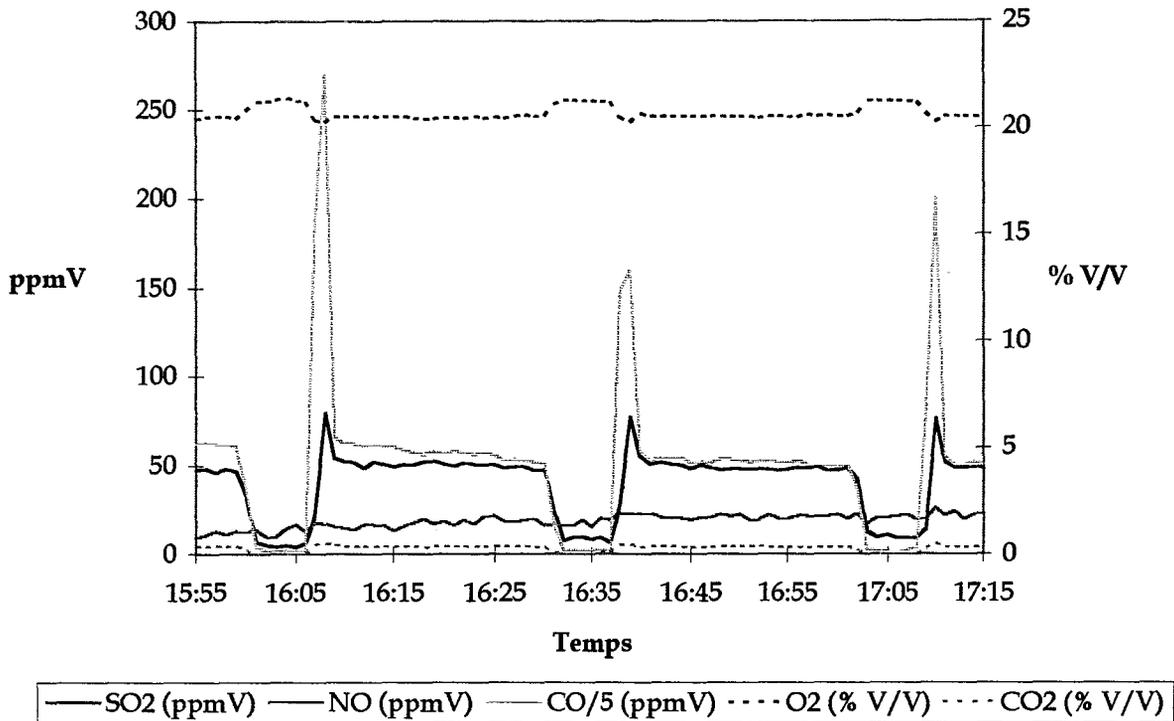


Figure III-B-3 : Cycles de la chaudière de la ligne 1 de fabrication

Le tableau 2 représente les concentrations moyennées sur une heure de la chaudière de la ligne 1 de fabrication le 27 avril 1995. Les émissions horaires sont données dans l'annexe confidentielle.

27 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
16h - 17h	41	18	263	0,3	20,66
17h - 18h	35	21	217	0,22	20,79

Tableau III-B-2 : Concentrations de la chaudière de la ligne 1 de fabrication

Nous observons sur la figure 3 que les rejets de cette chaudière suivent un cycle de chauffage de 30 minutes. Les pics de CO sont provoqués par l'allumage des brûleurs. La longueur des paliers correspond à la durée de régulation de température, et leurs "chutes" à l'extinction des brûleurs de la chaudière. Les concentrations de CO sont donc liées à la consommation du gaz naturel qui est elle-même fonction de la régulation de température de la chaudière.

Les concentrations en SO₂ sont dues à la combustion du soufre, ajouté au gaz naturel, qui lui procure son odeur caractéristique. Elles sont proportionnelles au CO au

cours du temps et montre bien qu'elles proviennent de la combustion du gaz naturel et qu'elles sont liées, comme celles du CO, à la régulation de température de la chaudière.

Nous pouvons supposer que la présence du NO provient majoritairement de la dissociation de l'azote moléculaire en présence de radicaux hydrocarbonés ainsi que de la formation du protoxyde d'azote (N_2O) (une tentative d'explication simple et succincte sera donnée au paragraphe F de ce chapitre).

b. Chaudière de la ligne 2 (50 cl) de fabrication

La figure 4 représente les résultats des mesures réalisées à la chaudière de la ligne 2 de fabrication le 27 avril 1995.

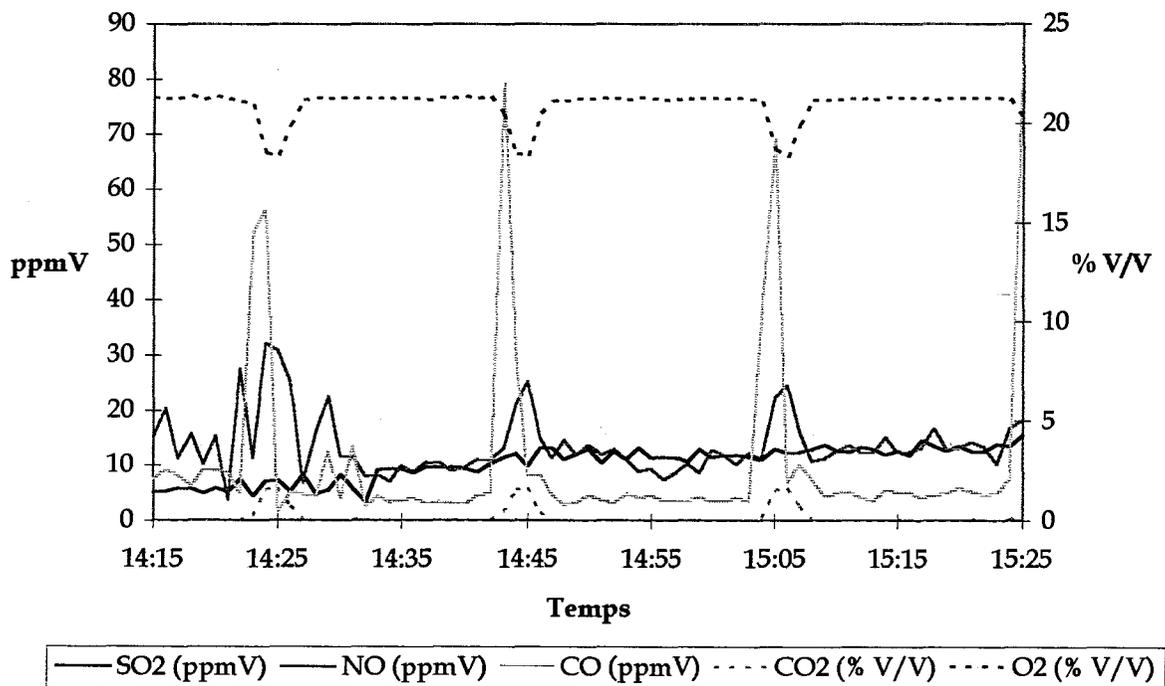


Figure III-B-4 : Cycle de la chaudière de la ligne 2 de fabrication

Le tableau 3 montre les concentrations moyennées sur une heure de la chaudière de la ligne 2 de fabrication le 27 avril 1995. Les émissions horaires sont données dans l'annexe confidentielle.

27 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
13h - 14h	5	14	9	0,2	21,0
14h - 15h	8	15	10	0,2	20,8
15h - 16h	13	15	12	0,3	20,8

Tableau III-B-3 : Concentrations de la chaudière de la ligne 2 de fabrication

Les rejets de la chaudière de la ligne 2 de fabrication suivent également un cycle de chauffage qui est de 20 minutes. L'allure des courbes de concentration de cette chaudière est identique à celle des courbes de la chaudière de la ligne 1 de fabrication, cependant nous observons que les concentrations en CO mesurées sur cette chaudière sont très nettement inférieures à celles mesurées sur la chaudière précédente. Néanmoins, le processus de formation des polluants est identique à celui de la chaudière de la ligne 1 de fabrication.

c. Comparaison des deux chaudières

En effectuant les relevés de consommation de gaz naturel sur les lignes de fabrication, nous nous sommes aperçus que, d'une part, les compteurs relatifs à la consommation de gaz naturel fonctionnaient de façon aléatoire et qu'il y avait, d'autre part, un dysfonctionnement sur la ligne 2 de fabrication :

- soit le compteur relatif à la consommation de gaz naturel était en panne de manière permanente,
- soit la chaudière de la ligne 2 était en sous régime marqué.

En comparant les courbes de mesures des deux chaudières, nous avons estimé qu'il était plus juste de supposer que la chaudière de la ligne 2 de fabrication était en sous régime. En effet, cela explique alors pourquoi les concentrations de polluants émis à la chaudière de la ligne 2 de fabrication sont très faibles par rapport à celles de la chaudière de la ligne 1 de fabrication. Cela se traduit aussi par le fait que la chaudière de la ligne 2 de fabrication a un cycle de régulation plus court que celui de la ligne 1 de fabrication (20 minutes pour un cycle au lieu de 30 minutes) et un débit de fumées moins important (valeurs données dans l'annexe confidentielle). Ces hypothèses nous ont d'ailleurs été confirmées par le personnel de l'entreprise.

d. Conclusion

Nous ne sommes jamais à l'abri d'un dysfonctionnement de l'entreprise au moment où nous effectuons des prélèvements. Cependant, c'est en discutant avec le personnel de l'entreprise que nous pouvons être sûrs d'avoir des résultats représentatifs du fonctionnement standard de l'entreprise.

En ce qui concerne la banque de données nécessaires à la modélisation des émissions, nous prendrons en compte les résultats de la chaudière de la ligne 1 de fabrication qui sont en accord avec ceux relevés par l'industriel. Les résultats enregistrés sur la chaudière de la ligne 2 de fabrication ne seront pas pris en compte car ils ne correspondent pas à un fonctionnement standard. C'est pourquoi, il serait judicieux de refaire des mesures sur cette chaudière lorsqu'elle sera mieux réglée pour notre banque de données.

3. Fours de séchage

Les fours de séchage sont divisés en deux zones (cf. figure 1). La première est à une température de 185 °C, et la seconde à 195 °C. Ces deux zones sont chauffées par des brûleurs alimentés au gaz naturel. Les boîtes métalliques sont acheminées, au-dessus de ces brûleurs, sur une bande transporteuse.

Nous avons effectué nos prélèvements sur les cheminées relatives aux deux zones des fours de séchage (quatre cheminées au total) en alternant l'utilisation de nos lignes de transfert (ligne chaude et ligne froide) sur la même conduite de cheminée afin de comparer celles-ci sur un même point d'émission.

Nous avons constaté que toutes les courbes de mesures des différentes espèces analysées provenant des fours de séchage avaient la même allure quelle que soit la ligne de fabrication ou la zone du four. C'est pourquoi nous ne représenterons que l'une d'entre elles (figure 5). Cependant, même si les courbes de mesures des espèces analysées ont une allure similaire, il n'en est pas de même pour les concentrations ainsi que pour les émissions. C'est pourquoi nous présenterons nos résultats pour chacun des points de prélèvements.

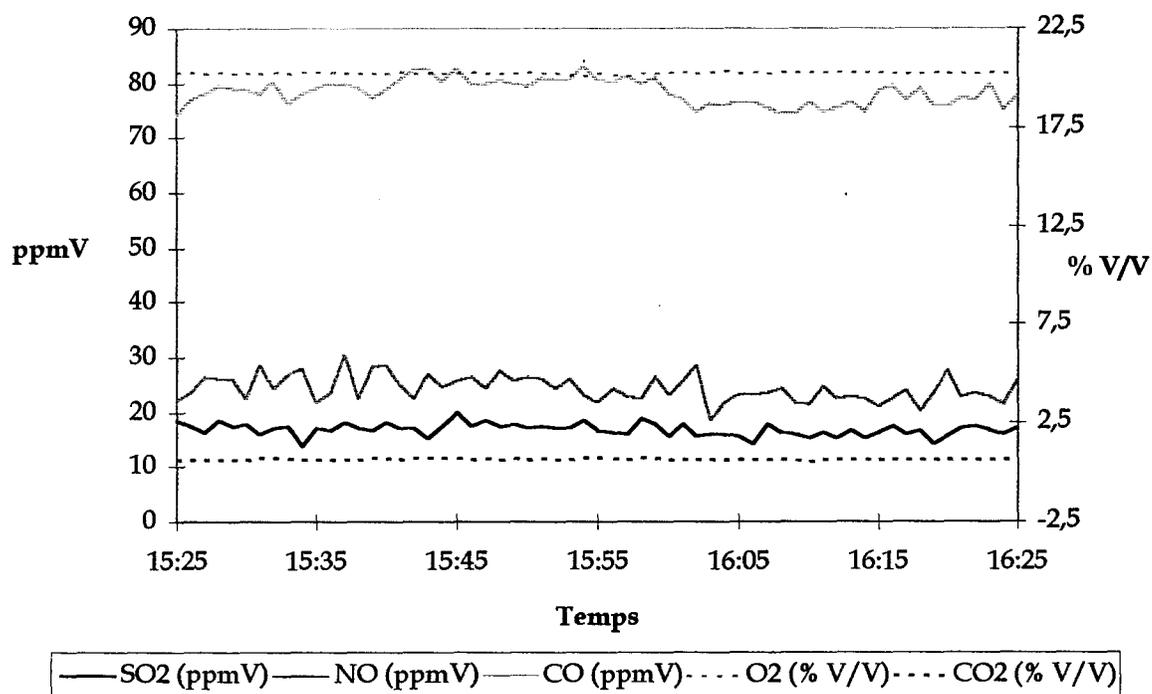


Figure III-B-5 : Mesures effectuées sur la zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication avec la ligne froide

a. Four de séchage de la ligne 1 de fabrication

α. Zone 1 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication

Nous présentons dans le tableau 4 les résultats de mesures effectuées avec la ligne froide moyennées sur une heure de la zone 1 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication le 26 avril 1995. Les calculs d'émissions en kg/h qui ont été relevés sont donnés dans l'annexe confidentielle.

		26 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
L ₁ Z ₁ ligne froide	16h - 17h		7	7	9	0,04	21,8
	17h - 18h		4	2	10	0,03	21,7

Tableau III-B-4 : Concentrations de la zone 1 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication

Nous remarquons que les teneurs en oxygène et en O₂ et en CO₂ sont très proches de celles de l'air et que les concentrations en SO₂, NO et CO sont peu élevées.

β. Zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication

Le tableau 5 représente les mesures moyennées sur une heure de la zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication avec la ligne froide. Les calculs d'émissions horaires effectués sont présentés dans l'annexe confidentielle.

	26 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
L ₁ Z ₂	13h - 14h	11	13	9	0,04	21,8
ligne froide	14h - 15h	11	12	8	0,03	21,8

Tableau III-B-5 : Concentrations de la zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication

Nous constatons que nous avons toujours des teneurs en O₂ et CO₂ proches de celles de l'air. Les concentrations en SO₂ et NO sont très légèrement supérieures à celles de la zone 1 du même four de séchage, tandis que celles de CO sont équivalentes.

Dans le tableau 6 figure les concentrations moyennées sur une heure de la zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication mais avec des prélèvements effectués avec la ligne chaude le 26 avril 1995. Les émissions horaires sont présentés dans l'annexe confidentielle.

	26 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
L ₁ Z ₂	11h - 12h	20	22	33	0,5	20,78
ligne chaude	12h - 13h	21	24	37	0,51	20,52

Tableau III-B-6 : Concentrations de la zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication

- *Comparaison des deux lignes de transfert sur la zone 2 du four sécheur de la ligne 1 de fabrication*

En comparant les tableaux 5 et 6, nous remarquons que les ordres de grandeur des résultats de mesures effectuées sont différents. Ceci est anormal étant donné que nous sommes sur le même point de prélèvement à quelques heures d'intervalle. Deux possibilités peuvent expliquer cette anomalie : soit le fonctionnement de cette usine a varié entre le matin et l'après-midi, soit une de nos lignes de transfert a été défectueuse.

Etant donné que les teneurs en O₂ et CO₂ du tableau 8 sont proches de celles de l'air et que les concentrations en NO, CO et SO₂ sont très nettement inférieures à celles du tableau 10, nous pouvons supposer qu'il y a eu une fuite dans une portion de la ligne froide. Ceci justifierait alors le fait que les teneurs en O₂ et CO₂ sont proches de celles de l'air.

Cependant le facteur de la dilution, déduit de cette hypothèse, n'est pas le même suivant les molécules analysées.

Dans cette hypothèse, nous ne prendrons pas en compte les résultats obtenus avec la ligne froide présentés dans les tableaux 4 et 5.

Il est alors inutile de vouloir comparer les deux zones du four de séchage de la ligne 1 de fabrication.

- *Conclusion*

Nous ne sommes jamais à l'abri d'une anomalie cachée sur une ligne de transfert. Malheureusement, c'est seulement une fois les résultats de mesures analysés au laboratoire que nous pouvons nous rendre compte, la plupart du temps, du bon fonctionnement de notre matériel.

En ce qui concerne le four de séchage de la ligne 1 de fabrication, malgré la fuite présente dans la ligne froide, nous constatons que son fonctionnement est sans fluctuation et que les concentrations en polluants émis sont stables en fonction du temps, même si elles sont diluées dans l'air ambiant.

Les émissions en SO_2 , NO et CO sont dues à la combustion du gaz naturel qui alimente les brûleurs servant à chauffer les zones de séchage du four. Nous attribuons la présence de NO à la formation d'une molécule intermédiaire : le protoxyde d'azote (N_2O) qui permet la formation de NO et le SO_2 aux composés soufrés présents dans le gaz naturel. Le CO provient de la combustion incomplète du gaz naturel.

b. Four de séchage de la ligne 2 de fabrication

α. Zone 1 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication

Nous présentons dans le tableau 7, les résultats de mesures moyennées sur une heure des polluants émis à la zone 1 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication les 24 et 25 avril 1995. Les émissions horaires figurent dans l'annexe confidentielle. Nous pouvons dire que les concentrations en polluants sont assez stables au cours du temps.

			SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
24/04	L ₂ Z ₁ ligne chaude	13h - 14h	8	25	84	1,11	18,18
		14h - 15h	9	29	90	1,18	19,28
		15h - 16h	4	29	83	1,14	19,27
24/04	L ₂ Z ₁ ligne froide	17h - 18h	8	25	74	1,08	19,29
		18h - 19h	8	24	53	0,79	19,26
25/04	L ₂ Z ₁ ligne froide	10h - 11h	9	28	92	1,02	19,58
		11h - 12h	10	27	81	0,84	19,81

Tableau III-B-7 : Concentrations de la zone 1 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication

Comme sur la ligne 1 de fabrication, nous attribuons de la même façon la présence de ces polluants à la combustion incomplète du gaz naturel.

- *Comparaison des lignes de transfert sur la zone 1 du four sécheur de la ligne 2 de fabrication*

Si nous comparons les résultats de mesures réalisés avec la ligne froide le 24 avril avec ceux obtenus avec cette même ligne le 25 avril sur la zone 1 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication, nous remarquons qu'ils sont quasi identiques. Ceci montre que les concentrations de cette zone de séchage sont constantes au cours du temps comme à la zone 2 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication.

De plus, lorsque nous mettons en parallèle les résultats de mesures réalisés respectivement avec la ligne chaude et avec la ligne froide, nous remarquons aussi qu'ils sont du même ordre de grandeur. Donc, hormis le fait qu'un léger dysfonctionnement s'est produit le 26 avril, nous pouvons supposer que nos deux lignes de transfert sont équivalentes pour effectuer les prélèvements. D'après les teneurs en O₂ et en CO₂ qui sont très différentes de celles de l'air, nous pouvons affirmer qu'il n'y a pas eu de dilution des gaz prélevés. Ceci montre également que nous n'avons pas de dilution de SO₂, sous forme de sulfates dans l'eau du condenseur tangentiel lorsque nous utilisons la ligne froide.

- *Conclusion*

Nous pouvons alors affirmer que :

- les concentrations de la zone 1 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication sont sensiblement constantes au cours du temps,

- nos deux lignes de transfert sont semblables, du moins en ce qui concerne les résultats de mesures (le matériel nécessaire au fonctionnement de la ligne froide est nettement plus encombrant que celui nécessaire à la ligne chaude).

β. Zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication

Le tableau 8 présente les mesures moyennées sur une heure de la zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication le 25 avril 1995. Les calculs d'émissions horaires réalisés sont donnés dans l'annexe confidentielle.

	25 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
L ₂ Z ₂	15h - 16h	16	24	78	0,68	20,26
ligne froide	16h - 17h	16	23	78	0,64	20,35
L ₂ Z ₂	17h - 18h	18	25	80	0,66	20,27
ligne chaude	18h - 19h	19	25	81	0,67	20,16

Tableau III-B-8 : Concentrations de la zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication

- *Comparaison des lignes de transfert sur la zone 2 du four sécheur de la ligne 2 de fabrication*

Il existe à nouveau une bonne corrélation entre les résultats relatifs à la ligne froide et ceux relatifs à la ligne chaude, ce qui montre que nos lignes de transfert donnent des résultats identiques.

- *Conclusion*

Nous observons des concentrations constantes en fonction du temps dans la zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication, et nous obtenons, le plus souvent, des mesures analogues aussi bien en effectuant des prélèvements avec la ligne froide qu'avec la ligne chaude.

γ. Comparaison des deux zones de séchage du four de la ligne 2 de fabrication

En comparant les tableaux 12 et 14, il s'avère que les concentrations en polluants sont quasi analogues pour les deux zones de séchage. Or ces deux zones sont chauffées à des températures différentes (185 °C et 195 °C). Ceci laisserait supposer que les dix degrés

d'écart entre les deux zones de séchage n'ont pas beaucoup d'influence sur les concentrations des polluants inorganiques émis, même si les températures des fumées ne sont pas identiques (cf. tableau 1).

En ce qui concerne les émissions massiques (tableaux 13 et 15 de l'annexe confidentielle) nous constatons une différence très nette entre la zone 1 et la zone 2 du four de séchage de la ligne 2 de fabrication. Ceci s'explique, par le fait que le débit des effluents gazeux de la zone 1 du four sécheur est deux fois plus grand que celui de la zone 2 du même four.

c. Conclusion

Nous avons constaté que :

- pour les lignes 1 et 2 de fabrication, les concentrations des fours de séchage sont constantes dans le temps pour les deux zones des fours même si nous n'avons pas pu quantifier les concentrations de la cheminée relative à la zone 1 du four de séchage de la ligne 1 de fabrication,
- les concentrations des deux zones du four de séchage de la ligne 2 de fabrication sont du même ordre de grandeur,
- les émissions horaires massiques de ces deux zones du four de séchage de la ligne 2 de fabrication sont distinctes du fait qu'elles ont un débit de fumées différent,
- sur un même point de prélèvement, nos deux lignes de transfert nous donnent, la plupart du temps, des résultats concordants.

4. L'incinérateur

Les produits organiques utilisés pour la protection et la décoration des boîtes métalliques engendrent des émissions d'hydrocarbures. C'est pourquoi, 200 carters ou points de captation ont été mis en place à l'intérieur de l'usine. Les gaz ainsi aspirés sont brûlés dans un incinérateur. Cet incinérateur comprend cinq chambres constituées de céramiques dans lesquelles les gaz sont purifiés à 760 °C (figure 6).

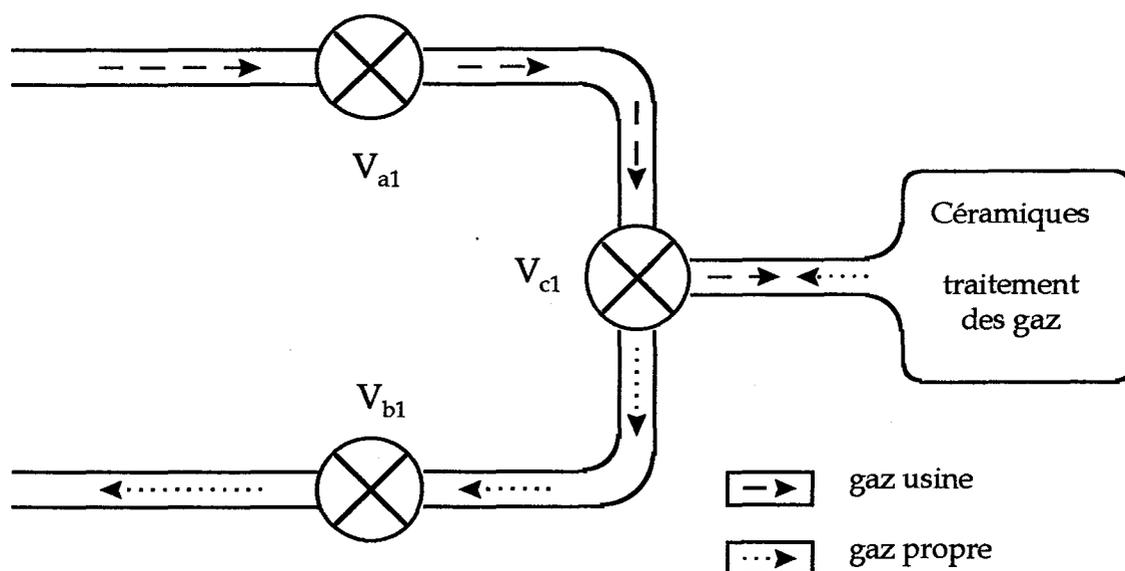


Figure III-B-6 : Vannes de l'incinérateur

Sur les trois vannes du circuit de purification des gaz, il y a toujours deux vannes fermées et une vanne ouverte, et les conduites de gaz sont toujours en dépression.

Nous avons effectué nos prélèvements, sur une conduite de gaz se trouvant après l'incinérateur, à l'aide de la ligne chaude car nous ne pouvions installer l'ensemble du matériel de la ligne froide sur la plate-forme.

Nous présentons dans le tableau 9 les résultats de mesures moyennés sur une heure réalisés à l'incinérateur le 28 avril 1995. Les calculs d'émissions horaires figurent dans l'annexe confidentielle.

28 avril 1995	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
15h - 16h	4	30	30	0,68	19,85
16h - 17h	5	31	30	0,72	19,83
17h - 18h	5	31	28	0,74	19,79

Tableau III-B-9 : Concentrations relevées à la sortie de l'incinérateur

La figure 7 représente les courbes de mesures des espèces analysées à la sortie de l'incinérateur.

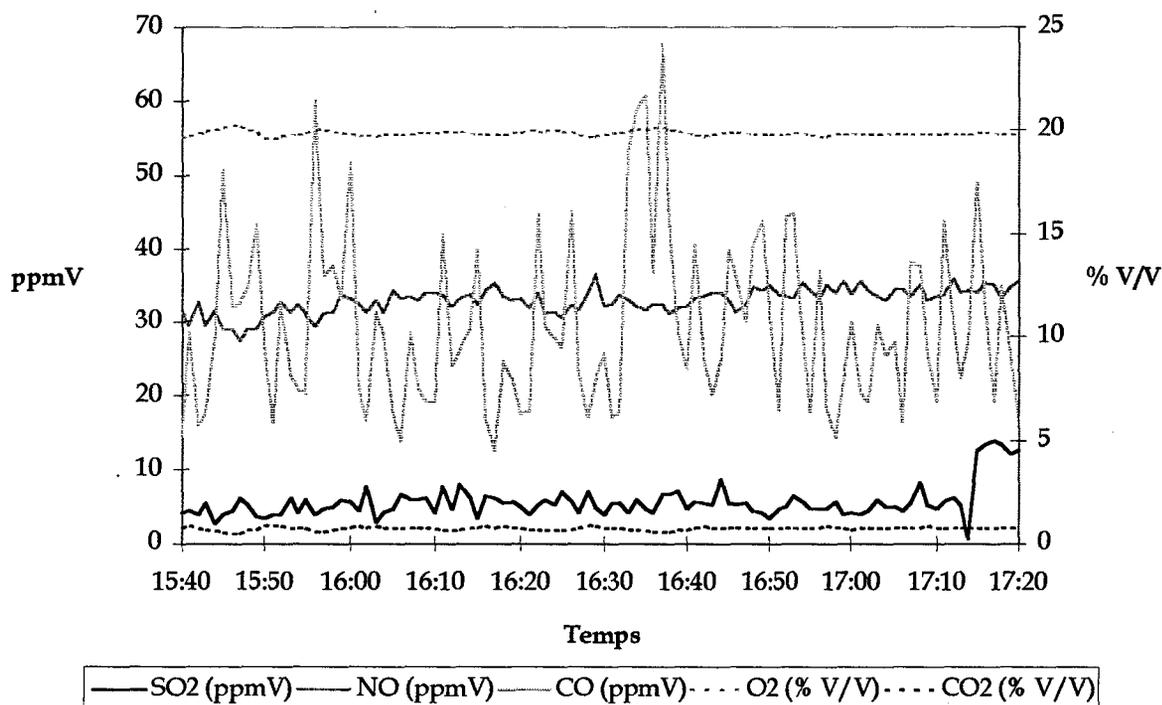


Figure III-B-7 : Courbes de concentrations des fumées sortant de l'incinérateur

L'observation de la courbe du CO nous montre qu'il y a des cycles d'environ six minutes à l'incinérateur. Cette durée correspond effectivement au temps que mettent les gaz à passer entre les deux vannes d'entrée (V_{a1}) et de sortie (V_{b1}) qui les conduisent sur les céramiques où ils sont brûlés.

Les pics de CO sont en relation avec la combustion incomplète des hydrocarbures normalement présents dans les gaz captés à l'intérieur de l'usine. Le SO_2 doit provenir d'une faible quantité de soufre contenu dans les encres et les vernis qui servent à décorer et protéger les boîtes métalliques.

V. Récapitulatif des émissions du Front End et de l'incinérateur

Nous allons tenter de modéliser les émissions des chaudières, des fours sécheurs et de l'incinérateur en utilisant nos calculs d'émissions massiques ainsi que la production journalière de chaque ligne de fabrication de boîtes métalliques. Cette partie figure dans l'annexe confidentielle.

VI. Conclusion

Nous avons réalisé un inventaire d'émission relatif au Front End et à l'incinérateur de cette usine de fabrication de boîtes métalliques. Cependant, à cause d'une panne soudaine et malencontreuse de notre analyseur d'hydrocarbures totaux, cet inventaire est constitué uniquement par des mesures de composés inorganiques. Heureusement, une étude analogue concernant les hydrocarbures a été réalisée par notre équipe, dans cette même usine (GHANDOUR H, 1997).

La durée restreinte de cette campagne de mesure nous a contraint à négliger les émissions du Back End, car, après discussion avec le personnel de l'entreprise, il s'avère que les émissions du Back End sont principalement constituées d'hydrocarbures, ce qui a conforté notre choix des lieux de prélèvements.

En ce qui concerne le Front End, nous avons remarqué que les émissions étaient toutes liées à la combustion du gaz naturel. En effet, les chaudières et les fours sécheurs sont alimentés par ce gaz pour fournir l'énergie nécessaire pour le chauffage soit de l'eau, soit des fours. Sa combustion provoque la formation de polluants tels que le CO et le CO₂, ainsi que le NO et le SO₂. Le SO₂ résulte de la combustion du soufre ajouté au gaz naturel qui lui donne son odeur caractéristique.

Grâce à cette campagne, nous avons pu également comparer nos lignes de transfert et vérifier qu'elles procuraient des résultats identiques le même jour, sur un même point de prélèvement.

De plus, nous avons établi un lien entre la production des boîtes métalliques de l'usine et les émissions des chaudières, des fours sécheurs et de l'incinérateur. Ceci permettra aux modélisateurs d'estimer les émissions d'un jour donné en connaissant le nombre de boîtes fabriquées et d'utiliser ces émissions pour alimenter leur modèle de physico-chimie atmosphérique et de prédire ainsi le devenir des polluants.

C. Usine sidérurgique

I. Présentation

Une usine sidérurgique est une installation où est fabriqué de l'acier. Cet acier est produit à partir de **charbon** et de **minerais**. Le charbon est pyrolysé pour constituer du coke à la **cokerie**, tandis que les minerais sont agglomérés à la **préparation des charges**. L'aggloméré et le coke ainsi produits, sont mélangés aux **hauts fourneaux** pour donner de la **fonte**. Cette fonte est transformée en acier à l'**aciérie** pour être ensuite modelée sous forme de brames à la **coulée continue**. Ces brames sont alors envoyées aux « **finissages** » où des dernières améliorations leurs sont apportées avant d'être expédiées.

L'usine sidérurgique dans laquelle nous avons effectué nos prélèvements est une usine dite « intégrée ». En effet, elle assure le processus complet de fabrication de la préparation du minerai, du coke, et de l'acier jusqu'au laminage des produits finis (plats ou profilés). Cette usine produit en moyenne 6 millions de tonnes d'acier par an. Elle se compose de sept unités :

- la préparation des charges,
- la cokerie,
- les hauts fourneaux,
- l'aciérie,
- la coulée continue,
- le train à bandes,
- le finissage.

1. La préparation des charges

Le but de la préparation des charges est d'alimenter les hauts fourneaux avec toutes les matières composant le lit de fusion. Ces matières sont le coke, le charbon d'injection et les minerais calibrés. Son autre rôle est aussi d'approvisionner l'aciérie en chaux.

Cette préparation des charges est constituée de quatre sites :

- le parc de chargement et les parcs primaires,
- le parc d'homogénéisation et les parcs secondaires,
- les fours à chaux,
- l'agglomération.

L'agglomération peut produire plus de 175 000 tonnes d'agglomérés par jour. Sa plus grande surface est de 525 m² pour une longueur de 547 mètres. Les hottes d'allumage avec brûleurs verticaux des unités de l'agglomération sont alimentées en gaz de cokerie.

2. La cokerie

La cokerie est l'unité où les charbons sont transformés en coke et où les gaz produits au cours de la cokéfaction sont épurés. Le coke ainsi produit est véhiculé aux hauts fourneaux pour être converti en fonte.

La transformation des charbons en coke et en gaz s'effectue par pyrolyse à l'abri de l'air et à haute température. Il y a six batteries de fours à coke. Chacune est composée d'environ quarante fours d'une capacité d'environ vingt tonnes de charbon chacun. Ces batteries permettent, après cokéfaction du charbon, d'assurer la production du coke, en quantité et en qualité requises. Après sa sortie du four, le coke est « éteint à l'eau » : cette opération consiste à asperger le coke encore chaud, d'eau afin de stopper sa combustion. Il est ensuite évacué par des bandes transporteuses pour être criblé et dirigé vers les hauts fourneaux et la préparation des charges.

L'opération de cokéfaction produit du gaz dit « gaz de cokerie » d'un pouvoir calorifique voisin de 4,5 th/Nm³. Ce gaz, pour être utilisable de manière interne, doit subir une épuration spécifique.

3. Les hauts fourneaux

Les Hauts Fourneaux (HF) ont pour fonction de transformer le coke, le charbon et les matières ferrières et d'additions en fonte liquide et de valoriser les co-produits tels que le laitier (sous-produit de la fonte) et les gaz émanants des hauts fourneaux.

La combustion du coke et du charbon à la base du haut fourneau produit des gaz chauds et réducteurs qui permettent la formation du métal et la fusion des oxydes de fer dans la cuve.

La fonte et le laitier sont séparés lors de la coulée par siphonnage. La fonte est versée dans les « poches tonneaux » qui sont aiguillées vers l'aciérie. Le laitier est refroidi et granulé par de l'eau. Il est alors utilisé en cimenterie ou comme matériau de construction routier.

Les gaz des hauts fourneaux sont recueillis pour être dépoussiérés, lavés, détendus et refroidis dans l'épuration des gaz. Ils sont ensuite utilisés comme combustible gazeux dans l'usine.

4. L'aciérie

La fonte formée dans les hauts fourneaux est transformée en acier liquide par surpression du carbone.

A son arrivée en « wagon poche tonneau », la fonte est désulfurée puis transvasée à la halle de versée dans une poche droite pour être enfin convertie en acier par addition d'oxygène.

Cet acier est ensuite amené aux machines de la coulée continue.

5. La coulée continue

L'acier liquide est transformé en acier solide sous forme de brames. Les brames sont des semi-produits de forme parallélépipédique pouvant mesurer de 5,8 à 14,5 mètres de longueur pour une largeur variant de 0,83 à 2,2 mètres avec une épaisseur de 220 millimètres. Ces brames pèsent de 8 à 30 tonnes, selon leur dimension. Elles sont exploitables par le train à bandes pour répondre à la demande du client.

Le train à bandes est constitué :

- du parc de gestion des brames,
- des fours à brames qui permettent la laminabilité des brames,
- du dégrossisseur qui assure une réduction totale et qui effectue la mise à largeur du produit,
- du finisseur qui permet d'obtenir l'épaisseur finale, le bombé ainsi que l'état de surface de la tôle,
- de la bobineuse d'évacuation.

6. Les « finissages »

C'est dans cette partie de l'usine que des finitions sont apportées quant à l'aspect et la planéité de l'acier. C'est là que l'acier est décapé : la couche d'oxyde recouvrant l'acier est éliminée par passage dans des bains d'acide chlorhydrique pour que l'acier retrouve un aspect blanc et satiné impeccable. Il est ensuite transporté à l'écrouisseur où ses

caractéristiques mécaniques, sa planéité et son aspect de surface sont améliorés. Enfin, l'acier est emballé et expédié vers les magasins pour être livré.

II. Mesures effectuées

Cette usine sidérurgique compte 38 points d'émissions de fumées (tableau 1) Nous avons effectué nos mesures à l'agglomération (préparation des charges), la cokerie et l'aciérie. Ces mesures ont été réalisées sur une durée de trois mois suivant les disponibilités des personnes de notre équipe et celles des industriels.

III. Résultats

Nos calculs d'émissions sont exprimés à une température de 273 K et à une pression de 101 325 Pa sur gaz humides.

Les résultats concernant les unités dans lesquelles nous avons effectué des mesures ont été comparés avec ceux obtenus par le LECES (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique) qui est chargé d'effectuer régulièrement des contrôles des rejets dans cette usine sidérurgique (température, NO_x, CO, SO₂, poussières, ...). Nous ne présenterons nos résultats que dans le cas où ils sont en bons accords avec ceux du LECES. Cependant dans le cas où nos résultats et les leurs ne concordent pas, nous rappellerons ceux obtenus par le LECES et nous tenterons d'expliquer les différences remarquées.

1. L'agglomération

L'agglomération est l'étape de préparation du minerai de fer. Celui-ci est rendu homogène puis aggloméré par frittage pour former un mâchefer solide ou « gâteau ». Pour cela 85 % de minerai de fer, 10 % de combustible et 5 % de castine sont comprimés et chauffés (frittage). Le minerai de fer, le combustible et la castine sont déversés sur une grille roulante ayant pour vitesse de chaîne 4,20 m/min. Cette grille est chauffée par trois hottes d'allumage alimentées par des gaz de cokerie. Ces hottes se situent au-dessus de la grille et conduisent le mélange à 1 150 °C grâce à une « boîte à vent » se trouvant en-dessous du tapis roulant qui, par aspiration, provoque la combustion du mélange.

En bout de chaîne, un aggloméré qui ressemble à un mâchefer est alors obtenu. L'épaisseur du mélange se trouvant sur la grille est de 45 cm. Le « gâteau » ainsi formé est ensuite transporté aux hauts fourneaux où il sera concassé et mélangé au coke pour former

la fonte. Les unités de l'agglomération, construites en 1972, se composent de deux grilles, l'une de 160 m² (unité II) et l'autre de 525 m² (unité III). La dépollution de l'unité II est constituée de deux électrofiltres qui acheminent les fumées de combustion vers une seule cheminée, tandis que l'unité III est constituée de trois électrofiltres (A, B et C) qui conduisent les fumées vers deux cheminées. Les électrofiltres ont pour rôle d'ôter les poussières des fumées avant de les évacuer. Les électrofiltres A et B sont reliés à la même cheminée.

Nous avons effectué nos mesures à l'unité III en sortie de l'électrofiltre B.

a. Température, humidité et débit

Nous présentons dans le tableau 1 nos mesures ainsi que celles du LECES effectuées sur l'électrofiltre B, à l'unité III de l'agglomération. Les calculs de débit sont présentés dans l'annexe confidentielle.

	Agglo III - électrofiltre B	
	USTL	LECES
Température des fumées	156 °C	158 °C
Humidité	13,5 %	14 %

Tableau III-C-1 : Mesures de température et d'humidité effectuées par l'USTL et le LECES à l'agglomération

Lors de nos mesures, l'électrofiltre C n'était pas en fonctionnement. Les électrofiltres A et B ont dû compenser l'absence d'aspiration de l'électrofiltre C.

b. Mesures effectuées à l'électrofiltre B en ppmV, ppmC et % V/V

Le tableau 2 et la figure 1 représentent les concentrations mesurées à l'électrofiltre B de l'unité d'agglomération III le 8 février 1996.

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
11h - 12h	147	144	10 829	6,47	15,87	115	54
12h - 13h	191	165	10 829	6,43	16,18	120	57
13h - 14h	202	165	10 828	6,50	16,10	120	60
14h - 15h	207	167	10 830	6,50	16,02	112	57
15h - 16h	200	165	10 828	6,48	16,05	111	55

Tableau III-C-2 : Concentrations de l'électrofiltre B le 8 février 1996

En ce qui concerne la mesure de CO, nous avons du utiliser un banc de dilution car les concentrations des fumées étaient plus de deux fois supérieures à notre plus grande gamme de mesure de ce polluant.

Sur la figure 1, les concentrations en CO sont divisées par 50 pour une meilleure lisibilité de la figure.

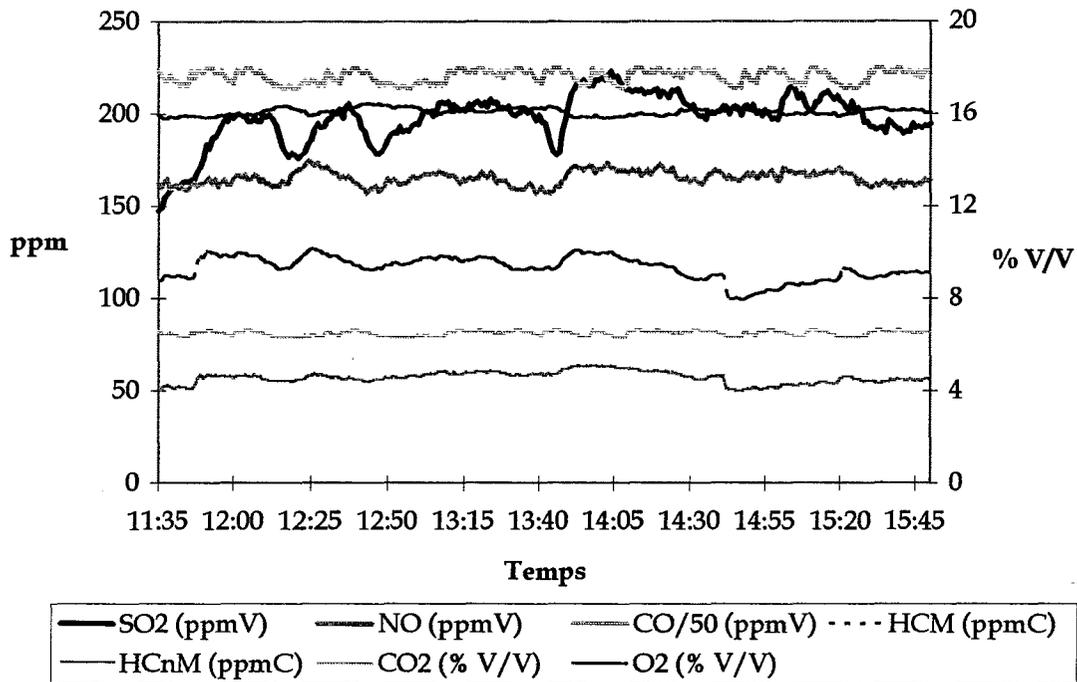


Figure III-C-1: Mesures effectuées à l'électrofiltre B le 8 février 1996

Nous constatons sur cette figure ainsi que sur les tableaux de mesure que les concentrations sont stables en fonction du temps. En effet, il y a peu de variabilité dans la composition du minerai de fer ainsi que dans le combustible utilisé. C'est pourquoi, nous avons des courbes de concentration sensiblement constantes.

Le SO₂ provient directement de la combustion du soufre contenu dans le minerai de fer, tandis que le NO résulte principalement de la dissociation, à plus de 1 200 °C, des molécules d'azote et d'oxygène présentes dans l'air. Le CO, comme le CO₂, provient de la mauvaise combustion du minerai en atmosphère légèrement réductrice.

c. Calculs d'émissions de l'électrofiltre B exprimées en kg/h

En ce qui concerne nos calculs d'émissions, nous avons représenté dans le tableau 4 les calculs correspondants à la valeur de débit que nous avons mesuré le jour où les prélèvements ont été effectués. Les calculs d'émissions présentés dans le tableau 5 se rapportent aux résultats obtenus en prenant la valeur de débit acquise par le LECES. Les résultats de ce tableau seront utilisés lors de la modélisation des émissions puisque cette valeur de débit reflète un mode de fonctionnement standard de l'agglomération (bien entendu, nous avons vérifié la similitude de nos mesures avec celles obtenues par le LECES avant d'accomplir ce calcul).

Le tableau 4 représente les émissions calculées en kg/h avec notre débit.

	SO ₂ (kg/h)	NO (kg/h)	CO (kg/h)
11h - 12h	391	179	12 603
12h - 13h	509	206	12 602
13h - 14h	538	205	12 602
14h - 15h	551	209	12 604
15h - 16h	533	206	12 602

Tableau III-C-3 : Emissions en kg/h de l'électrofiltre B le 8 février 1996

Le tableau 5 donne les calculs d'émissions établis en utilisant le débit mesuré par le LECES qui correspondent à un fonctionnement standard :

	SO ₂ (kg/h)	NO (kg/h)	CO (kg/h)
11h - 12h	273	125	8 818
12h - 13h	356	144	8 817
13h - 14h	376	144	8 817
14h - 15h	386	146	8 818
15h - 16h	373	146	8 817

Tableau III-C-4 : Emissions en kg/h de l'électrofiltre B en régime standard

Nous constatons, en analysant le tableau 5, que l'agglomération III est un très gros émetteur de polluants car, outre ses émissions élevées en CO, elle produit également une grande quantité de SO₂, polluant primaire nocif pour l'environnement.

Peut être faudrait-il, en plus de les dépoussiérer, traiter les fumées issues des hottes d'aspiration de l'agglomération.

2. La cokerie

La cokerie est l'endroit où est formé le coke qui est l'un des principaux constituants de la fonte, obtenu à partir du charbon à coke. Il est mélangé dans les hauts fourneaux avec le « gâteau » constitué à l'agglomération pour former la fonte.

La cokerie est constituée de six batteries de fours dans lesquelles le charbon est transformé en coke par pyrolyse (figure 2). Pour cela une machine contenant du charbon à coke, appelée « enfourneuse », vient se placer au-dessus d'un four et y déverse le charbon (étape d'« enfournement »). Puis, ce charbon est pyrolysé pendant plusieurs heures, à environ 1 200 °C, pour devenir du coke (étape de cuisson). A la fin de la cuisson, le coke est « défourné », c'est-à-dire évacué du four, dans un wagon (étape de « défournement »). Ce wagon achemine le coke encore chaud à « l'extinction » où il sera aspergé d'eau pour stopper sa combustion.

La batterie B6 est la seule batterie équipée d'un système de dépollution. Une hotte vient se positionner au-dessus du wagon de défournement pour aspirer les fumées et les poussières dues au défournement. Ces fumées et ces poussières ainsi piégées sont conduites vers une unité de dépollution appelée « antipol » qui filtre les poussières.

Tous les fours sont chauffés par une chambre de chauffage alimentée en gaz provenant de l'usine. Ils proviennent soit des hauts fourneaux, soit de la cokerie, soit de l'aciérie. Les gaz de cokerie sont les gaz aspirés au-dessus des chambres de pyrolyse des fours. Ils sont issus de la pyrolyse du charbon à coke et sont les plus riches en hydrocarbures et en soufre (cf. tableau 8).

Nous avons effectué des mesures de fumées dans les cheminées des batteries B1 et B6 ainsi que dans celle de l'unité de dépollution de la batterie B6.

a. Température, humidité et débit

En ce qui concerne ces trois paramètres, nous avons utilisé les résultats de débits obtenus par le LECES. En effet, les points d'accès étaient trop difficiles à atteindre pour que nous puissions effectuer ces mesures directement.

	Batterie B1	Batterie B6	Dépollution B6
Température des fumées	275 °C	212 °C	34 °C
Humidité	8,28 %	0 %	0 %
Débit	33 000 Nm ³ /h	135 000 Nm ³ /h	307 000 Nm ³ /h

Tableau III-C-5 : Mesures de température, d'humidité et de débit effectuées par le LECES à la cokerie

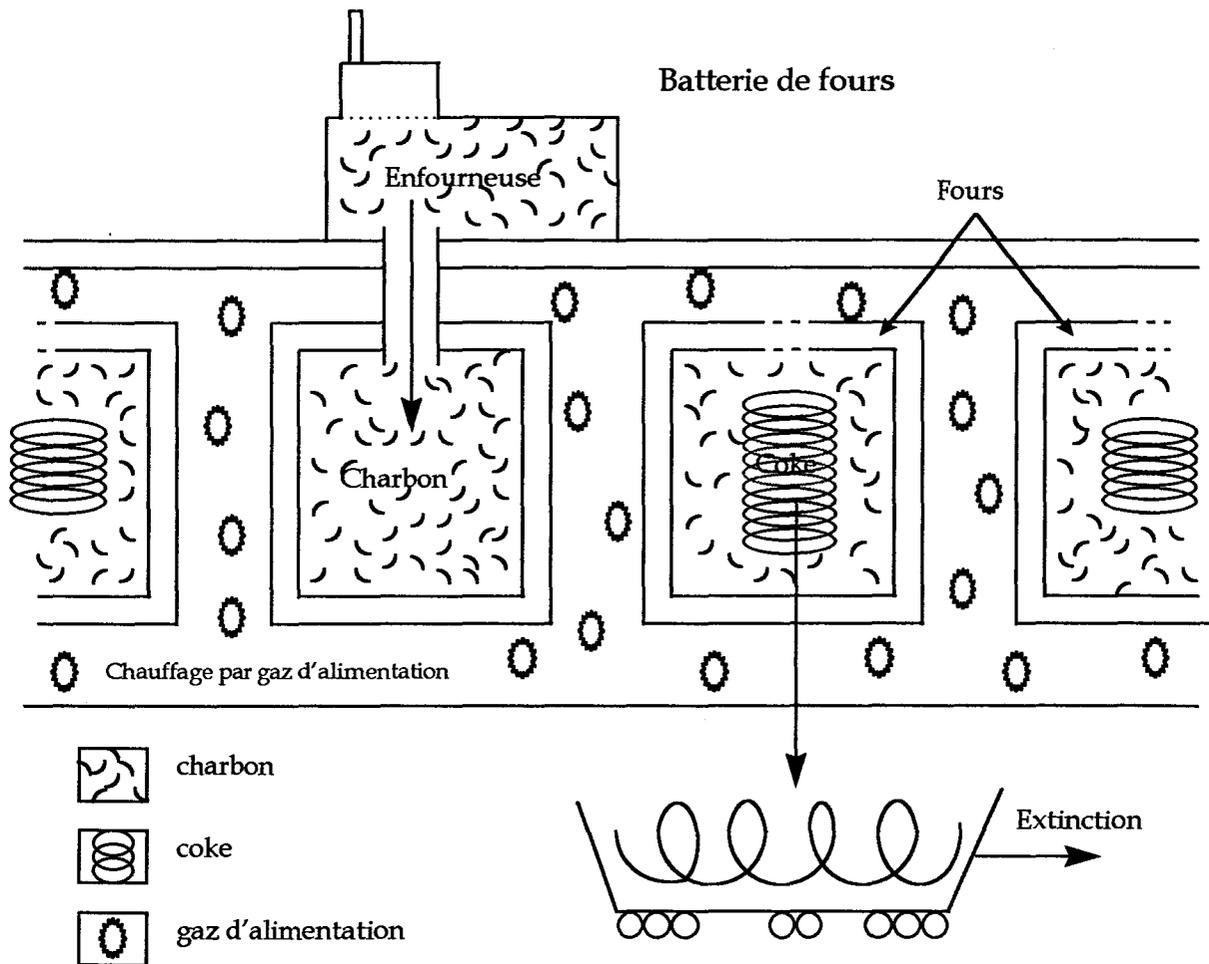


Figure III-C-2 : Schéma d'une batterie de fours

b. Batterie B1

La batterie B1 est composée de 38 fours. Le défournement et l'enfournement d'un même four durent 20 minutes et il y a approximativement 74 cycles par jour. Le temps de cuisson du charbon est de 22 heures. Chaque four peut contenir jusqu'à 17 tonnes de charbon humide. Comme tous les fours sont chargés, il n'y a jamais de volumes morts. Cette batterie, mise en service en 1969, est alimentée par des gaz de cokerie.

Le tableau 6 présente les résultats obtenus le 29 février 1996 et le tableau 7, les résultats du 1^{er} mars 1996. Ces résultats sont moyennés au cours du temps.

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
15h à 16h	121	120	249	5,6	10,36	87	25
16h à 17h	132	114	306	5,18	11,18	102	29
17h à 18h	178	117	295	5,23	11,00	96	27

Tableau III-C-6 : Concentrations de la batterie B1 le 29 février 1996 (données brutes)

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
11h à 12h	154	124	246	5,48	10,51	99	28
12h à 13h	174	119	156	5,30	10,86	100	30
13h à 14h	182	123	211	5,38	10,71	88	26
14h à 15h	186	117	264	5,23	11,00	102	29
15h à 16h	191	123	303	5,34	10,67	101	27

Tableau III-C-7 : Concentrations de la batterie B1 le 1^{er} mars 1996 (données brutes)

Nous représentons sur la figure 3, un cycle type de la batterie B1 lors de l'enfournement du charbon et du défournement du coke.

Les concentrations de CO sont divisées par cinq pour une meilleure représentation.

Il existe une corrélation entre les courbes de concentrations et les étapes de défournement et d'enfournement.

Lors d'un défournement, nous observons une augmentation de l'oxygène. Elle est provoquée par l'ouverture du four au moment de l'évacuation du coke. La chambre de combustion et la chambre de chauffage se trouvent alors à l'air libre, ce qui dilue les gaz présents et explique cette augmentation d'oxygène.

L'enfournement est caractérisé par une augmentation des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques. En effet, au cours de cette étape, l'« enfourneuse » se place automatiquement au-dessus du four et y déverse le charbon à coke par une ouverture située au-dessus de ce four.

Il arrive alors qu'une partie des gaz de production s'infilte dans le circuit des gaz de chauffage du four. Ces gaz brûlent dans cette chambre et entraînent une formation importante d'hydrocarbures caractérisée par des pics en début d'enfournement. Ces pics d'hydrocarbures sont donc dus aux gaz bruts émanants de la production. Ils ne sont donc pas uniquement liés aux gaz de chauffage, même si ceux-ci contiennent des hydrocarbures.

Les émissions de CO sont dues à une mauvaise combustion des gaz de chauffage (combustion pauvre en oxygène). Cependant, elles peuvent être également liées à une mauvaise étanchéité entre l'enceinte de chauffage et l'enceinte du four dans laquelle le charbon est transformé en coke.

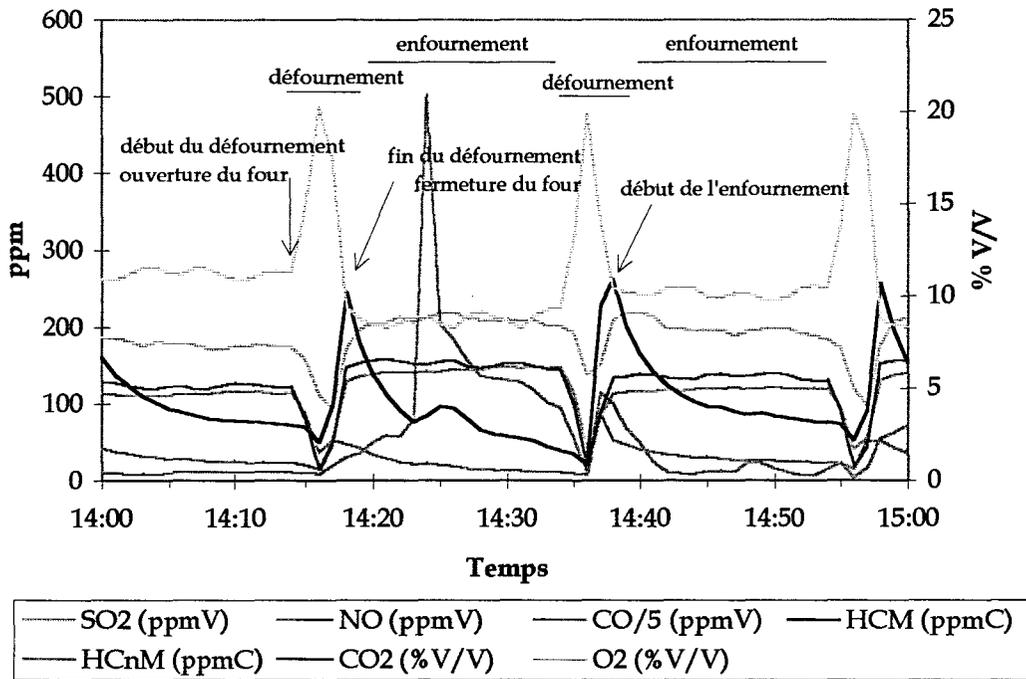


Figure III-C-3 : Cycle de la batterie B1

Les quantités de SO₂ émises proviennent principalement de la composition des gaz de cokerie. Leurs concentrations sont constantes au cours du temps sauf lors d'un défournement où nous avons mentionné que l'ouverture du four provoquait une dilution des gaz.

Le NO est formé en majeure partie par la recombinaison de l'azote et de l'oxygène à hautes températures. C'est vraisemblablement pourquoi ces concentrations sont également constantes au cours du temps. Nous tenterons d'expliquer simplement, en fin de chapitre, la formation des oxydes d'azotes lors d'une combustion.

c. Batterie B6

La batterie B6 est une batterie de 55 fours mise en service en 1987. Elle est caractérisée par un système de récupération des gaz, appelé « antipol » lors du défournement. Il y a environ 72 enfournements par jour. Le temps de cuisson du charbon est de 18 heures et chaque four peut contenir 26 tonnes de charbon. Cette batterie est alimentée :

- par un mélange des gaz de hauts fourneaux et d'aciérie (95 % du temps),
- par un mélange des gaz de hauts fourneaux et de cokerie (5 % du temps),
- par les gaz provenant uniquement de la cokerie (rarement).

Le tableau 8 représente la composition de ces différents gaz en pourcentage de mélange (données fournies par le personnel de l'usine sidérurgique) :

	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S	autres
Hauts fourneaux	23,3	22,8	2,2	51,7	0	0	0
Aciérie	67	16	2	15	0	0	0
Cokerie	5,7	1,5	59,4	3,3	26	0,2	3,9

Tableau III-C-8 : Composition en pourcentage des gaz utilisés dans les batteries de four

Lors de nos mesures, il y a eu un dysfonctionnement sur la batterie B6. Les gaz d'approvisionnement de cette batterie (mélange de gaz de hauts fourneaux et d'aciérie) étaient en quantité insuffisante pour assurer le régime normal de fonctionnement. C'est pourquoi, elle a été alimentée par un mélange des gaz de cokerie et de hauts fourneaux ainsi que par des gaz provenant uniquement de la cokerie. Nous avons mentionné sur les courbes et sur les tableaux relatifs à nos mesures la provenance des gaz d'alimentation de la batterie. Ceci permettra de comparer les quantités de polluants émis en fonction des différents gaz d'alimentation.

Nous présentons sur la figure 4 les mesures réalisées en continu le 27 février 1996 entre 11h20 et 16h30.

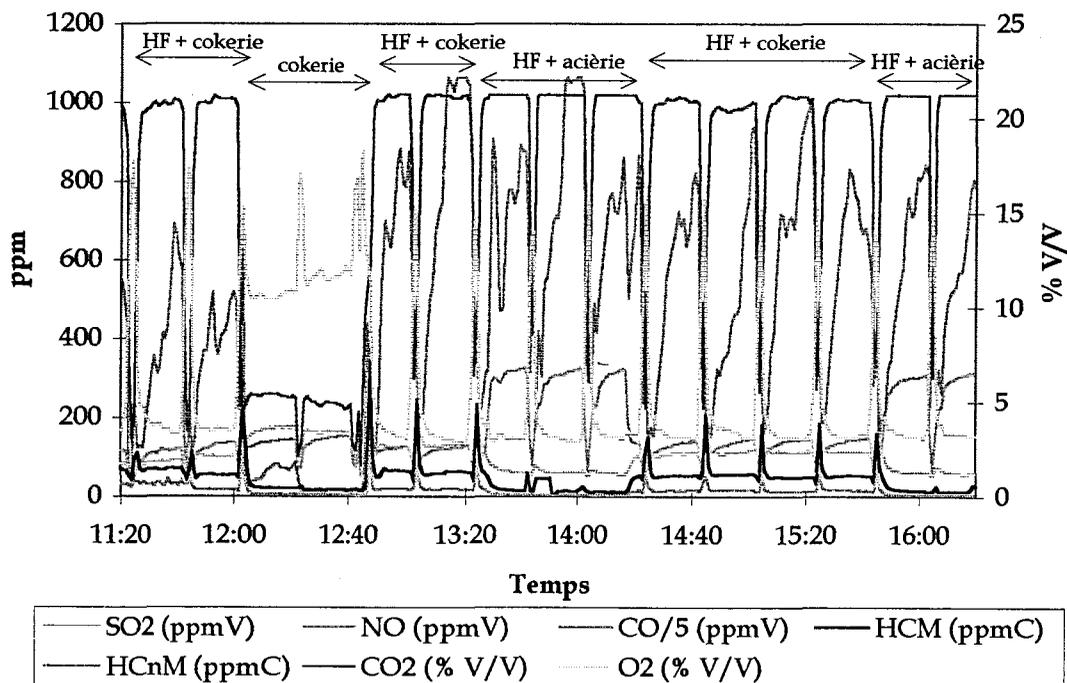


Figure III-C-4 : Mesures effectuées à la batterie B6 le 27 février 1996

La figure 5 représente un cycle normal de la batterie B6, avec un mélange des gaz de hauts fourneaux et d'aciérie.

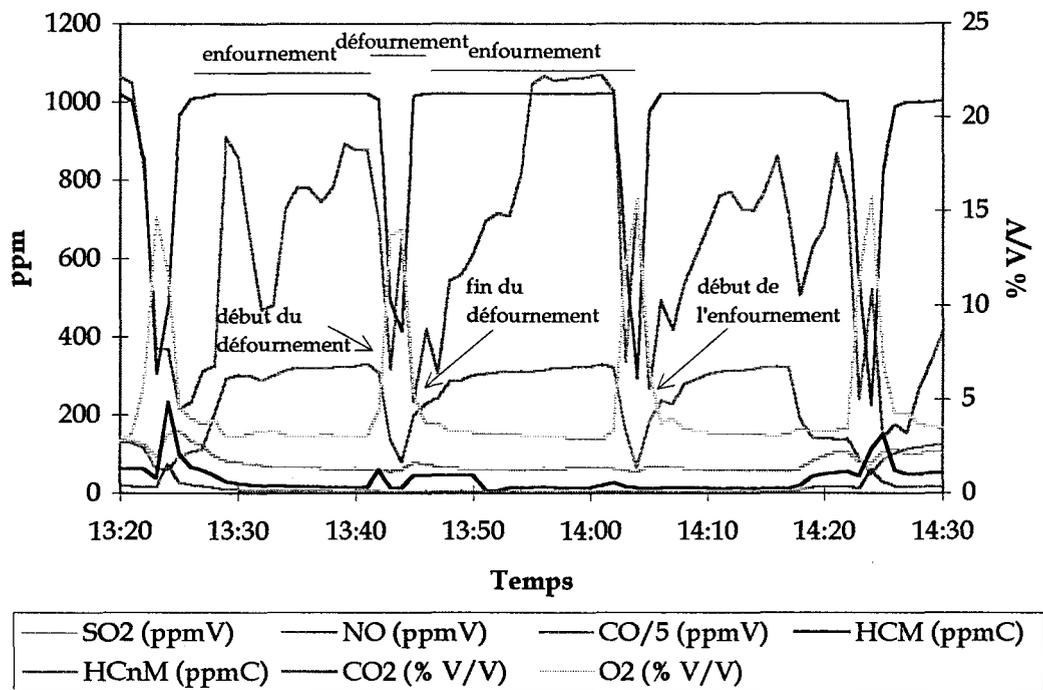


Figure III-C-5 : Cycles de la batterie B6 en régime normal

Comme pour la batterie B1, nous pouvons suivre les défournements grâce aux variations de la courbe de l'oxygène, et le début des enfournements grâce à celles des courbes d'hydrocarbures.

Le tableau 9 représente les résultats obtenus le 27 février 1996.

		SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
HF + cokerie	11h20 - 12h02	90	106	1 765	18,21	5,75	64	27
cokerie	12h03 - 12h46	155	129	261	4,87	12,03	28	9
HF + cokerie	12h47 - 13h22	132	113	3 354	19,66	4,59	75	24
HF + aciérie	13h23 - 14h23	72	252	3 312	19,82	4,52	29	8
HF + cokerie	14h24 - 15h43	112	127	2 750	19,46	4,48	61	18
HF + aciérie	15h44 - 16h27	68	250	2 710	19,40	5,01	22	6

Tableau III-C-9 : Concentrations de la batterie B6 le 27 février 1996 (données brutes)

d. Comparaisons des batteries B1 et B6

α. Comparaison des débits

Si nous voulons comparer les débits des batteries B1 et B6, il est nécessaire de prendre en compte le nombre de fours ainsi que la quantité de charbon que peut contenir chacun des fours.

La batterie B1 est composée de 31 fours de 17 tonnes ce qui fait une capacité totale de charbon de 527 tonnes, tandis que la batterie B6 compte 55 fours de 26 tonnes soit un total de 1 430 tonnes de charbon pour cette batterie. Elle a donc une capacité de 2,7 fois supérieure à celle de la batterie B1.

Ainsi, nous pouvons nous attendre alors à obtenir à la batterie B6 un débit au moins 2,7 fois plus élevé qu'à la batterie B1 (cf. tableau 6 de l'annexe confidentielle).

Etant donné ces différences compréhensibles, nous ne pourrions comparer les émissions émanant de ces deux batteries, que dans la mesure où elles sont exprimées par rapport à la quantité de charbon pyrolysé. En revanche, nous pourrions bien sûr comparer les concentrations puisqu'elles ne font pas intervenir le débit.

β. Comparaisons des gaz d'alimentation des batteries

Nous présentons dans le tableau 9 une moyenne des concentrations des batteries B1 et B6 en fonction des gaz de combustion utilisés.

	Gaz d'alimentation des fours	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
B6	HF + aciérie	70	251	3061	19,64	4,72	26	7
	HF + cokerie	111	118	2620	19,17	4,85	65	22
	cokerie	155	129	261	4,87	12,03	28	9
B1	cokerie	177	121	236	5,35	10,75	98	28

Tableau III-C-9 : Moyennes des concentrations dues aux gaz d'alimentation

• Comparaison des concentrations relatives aux gaz de cokerie utilisés dans les batteries B1 et B6

Nous observons des différences entre les concentrations de la batterie B6, lorsqu'elle est alimentée par des gaz de cokerie, et celles de la batterie B1. Les concentrations en CO et CO₂ de la batterie B6 sont supérieures à celles de la batterie B1. Cela s'explique par le fait

que la batterie B1 est plus ancienne que la batterie B6. Nous pouvons ainsi supposer que son étanchéité est moins performante. L'air ambiant, ainsi que les gaz de combustion du charbon, pourraient alors pénétrer dans la chambre de chauffage de la batterie B1. De ce fait, l'atmosphère de combustion des gaz de chauffage serait alors moins réductrice à la batterie B1, ce qui justifierait les plus fortes concentrations en CO et CO₂ de la batterie B6. De plus, cela semble être confirmé par les concentrations plus élevées en hydrocarbures et en SO₂ présentes à la batterie B1. Les hydrocarbures proviendraient du passage des gaz de combustion des fours, en plus du charbon qui peut être brûlé lors de l'enfournement, tandis que le SO₂ émane uniquement du passage des gaz de combustion vers la chambre de chauffage. En revanche, en ce qui concerne le NO, nous pouvons considérer que les concentrations sont quasi identiques. Les différences seraient liées à la température de pyrolyse légèrement supérieure des brûleurs de la batterie B6 qui accentuerait le craquage des molécules d'azote et d'oxygène qui forment le NO.

Nous pouvons donc conclure que l'ancienneté des batteries joue un rôle sur les concentrations des gaz rejetés par les chambres de chauffage. Ces différences sont nettement remarquables en ce qui concerne les hydrocarbures, le SO₂ et le CO.

• Comparaison des concentrations relatives aux gaz de chauffage de cokerie à celles du mélange des gaz de hauts fourneaux et de cokerie sur la batterie B6

Comme cette comparaison est conduite sur la même batterie, nous ne tiendrons pas compte des phénomènes d'étanchéité qui peuvent modifier les concentrations en hydrocarbures lors de l'enfournement. Nous voulons simplement montrer l'influence des gaz des hauts fourneaux sur la combustion des gaz de chauffage.

Nous constatons une nette augmentation du CO et du CO₂ lorsqu'il y a la présence des gaz des hauts fourneaux. En effet, les gaz des hauts fourneaux sont cinq fois plus riches en CO et vingt fois plus riches en CO₂ que les gaz de cokerie. Le CO ne proviendrait pas seulement de la combustion des gaz. Il serait déjà présent dans les gaz d'alimentation et ne pourrait pas réagir avec l'oxygène puisque l'atmosphère est réductrice. Pour les concentrations en SO₂, elles sont légèrement inférieures lorsque le mélange des gaz de hauts fourneaux et de cokerie est brûlé. Ceci s'explique par la dilution des gaz de cokerie (riche en soufre) par ceux des hauts fourneaux. Nous pouvons considérer que les concentrations de NO sont quasi identiques. La composition des gaz de chauffage n'aurait pas, dans le cas du NO, d'influence sur sa formation, même si nous pouvions supposer une augmentation de concentration dans le cas où le mélange des gaz de hauts fourneaux et de cokerie est

employé. En effet, étant donné que les gaz des hauts fourneaux contiennent un taux important d'azote, cet azote aurait pu participer, avec l'oxygène, à la formation du NO même si nous sommes en atmosphère réductrice.

En conclusion, nous pouvons dire que l'ajout des gaz des hauts fourneaux diminue les concentrations de SO₂ mais augmente d'une façon considérable celles de CO qui proviennent essentiellement de la composition même des gaz des hauts fourneaux, tandis que celles en SO₂ proviennent uniquement de la composition des gaz de cokerie.

• *Comparaison des concentrations relatives au mélange des gaz de chauffage de cokerie et de hauts fourneaux à celles du mélange des gaz d'aciérie et de hauts fourneaux sur la batterie B6*

Nous avons remarqué que l'ajout des gaz des hauts fourneaux réduisait les concentrations de SO₂. Ces concentrations de SO₂ étant dues à la composition des gaz de cokerie, nous allons comparer les gaz issus de l'aciérie aux gaz de cokerie en supposant que l'influence des gaz des hauts fourneaux est la même pour les deux mélanges.

Nous remarquons une nette diminution des concentrations en SO₂ avec des gaz d'aciérie. Ceci était prévisible puisque les gaz d'aciérie ne contiennent pas de soufre. La présence de SO₂ serait uniquement due à la mauvaise étanchéité du four. En ce qui concerne le CO et le CO₂, ils sont majoritaires lors de l'utilisation des gaz d'aciérie. En effet, ces gaz sont les plus riches en CO et CO₂. La combustion ne peut être alors que plus réductrice lorsque ces gaz sont utilisés.

En conclusion, nous pouvons dire que le mélange des gaz d'aciérie et de hauts fourneaux est le moins émetteur de SO₂. En revanche, il est le plus polluant en ce qui concerne le CO. Cependant, le CO est moins polluant que le SO₂ et ne fait pas encore parti des polluants assujettis à la taxe parafiscale. C'est pour cela que le mélange des gaz d'aciérie et de hauts fourneaux est utilisé à 95 % du temps pour le chauffage des fours de la batterie B6 afin d'optimiser la récupération des gaz sidérurgiques (GALLET JP, 1997).

γ. Conclusion

L'utilisation du mélange des gaz de hauts fourneaux et d'aciérie est recommandée pour limiter les émissions de SO₂. Cependant, il est loin d'être le moins polluant en ce qui concerne les concentrations en CO qui en résultent. En effet, bien que le CO n'ait qu'un très faible rôle dans la pollution photochimique, son rôle n'est pas négligeable lorsqu'il est en

forte concentration (YONEMURA S *et al.*, 1996). De plus, même si la batterie B6 émet des concentrations en polluants plus faibles que la batterie B1, le fait que son débit lui soit quatre fois supérieur, elle reste la plus polluante (cf. tableaux 10 et 13). En effet, elle pyrolyse 2,7 fois plus de charbon que la batterie B1.

e. Unité de dépollution de la batterie B6

L'unité de dépollution est constituée d'une hotte aspirante qui vient se placer au-dessus du wagon lorsque le coke est défourné d'un four de la batterie B6. Son rôle est de diminuer les émanations de poussières libérées à l'atmosphère lors du défournement. Les gaz ainsi captés sont acheminés vers une installation de dépoussiérage. Il n'y a aucun traitement chimique sur les gaz, ni de combustion. Les gaz sont ensuite évacués dans une cheminée. Les résultats que nous présentons sont ceux mesurés en sortie de cette cheminée.

Dans le tableau 10, nous présentons les mesures de températures et d'humidité effectuées à l'unité de dépollution par le LECES. Le débit est donné dans l'annexe confidentielle.

	Température des fumées	Humidité
Dépollution - B6	34 °C	0 %

Tableau III-C-10 : Mesures de température, débit et humidité à l'antipol B6

Dans le tableau 11 nous présentons les mesures brutes moyennées au cours du temps, le 28 février 1996. Les émissions calculées en kg/h figurent dans l'annexe confidentielle.

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
14h - 15h	38	17	50	0,20	20,84	17	5
15h - 16h	40	19	39	0,02	20,93	15	2

Tableau III-C-11 : Concentrations de l'unité de dépollution le 28 février 1996 (données brutes)

Nous remarquons, d'après les concentrations en O₂ et en CO₂, que ces gaz sont dilués par l'air ambiant. Ceci s'explique par le fait que la hotte aspirante se trouve à au moins trois mètres du wagon. Nous constatons également que même si les concentrations sont faibles, les émissions exprimées en kg/h sont très élevées. Cela justifierait peut-être

l'emploi d'une unité supplémentaire de traitement des fumées tout en conservant le traitement des poussières qui sont nuisibles pour la santé de l'Homme et qui font l'objet de recommandations fournies par l'OMS. De plus, elles doivent être surveillées par l'exploitant.

Nous présentons sur la figure 6, les courbes relatives à ces mesures sur lesquelles sont représentés deux cycles de défournement.

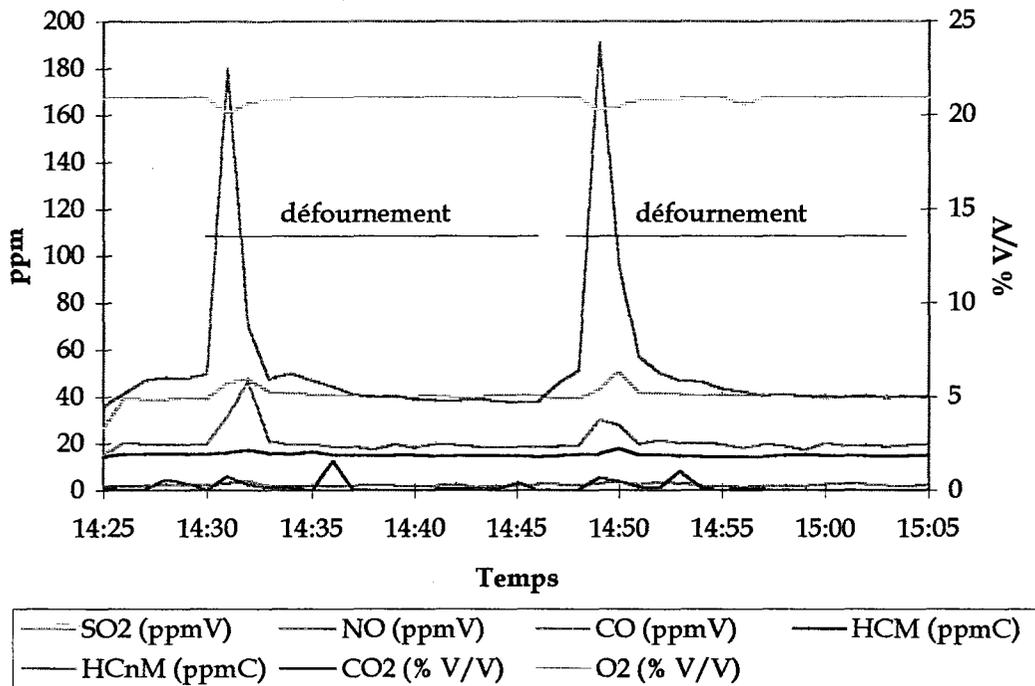


Figure III-C-6 : Mesures effectuées à l'unité de dépollution le 28 février 1996

Nous observons que la durée moyenne de l'aspiration des gaz lors d'un défournement est de 18 minutes. Ces 18 minutes sont constituées de deux périodes :

- la première qui correspond à la durée du défournement (environ 6 minutes),
- la seconde qui se rapporte au « temps mort » existant entre deux défournements (environ 12 minutes).

Au début de cette aspiration, nous avons un pic de CO dû aux dégagements du coke déversé dans le wagon. En effet, le coke étant encore chaud, il continue de brûler à l'air libre et dégage ainsi des vapeurs de combustion. Ce pic de CO s'accompagne d'une légère augmentation des concentrations en SO₂, en NO et en hydrocarbures. Ces augmentations sont également attribuables à la prolongation de la combustion du coke dans le wagon avant son extinction. En revanche, la période de temps mort est caractérisée par une pollution de fond de l'ordre d'une quarantaine de ppmV.

3. L'aciérie

L'aciérie est l'étape de transformation de la fonte en acier liquide destiné à alimenter les machines de la coulée continue. Les matières premières, c'est-à-dire le coke et l'aggloméré, ont été transformées en fonte dans les hauts fourneaux. Cette fonte liquide est versée dans un Wagon Poche Tonneau (WPT) pouvant contenir jusqu'à 450 tonnes de fonte à une température avoisinant les 1 500 °C. Les WPT sont aiguillés vers l'aciérie où ils subissent un traitement de désulfuration. En effet, la fonte contient une grande quantité de soufre. Ce soufre est indésirable dans l'acier car il se trouve sous forme de flocons et nuit à l'homogénéité du métal en réduisant sa résistance aux chocs et aux tractions et en provoquant ainsi une diminution de sa solidité. De plus, les acquéreurs d'acier demandent un pourcentage précis de soufre dans leur acier pour optimiser son utilisation.

L'étape de désulfuration consiste à placer un bouclier au-dessus du WPT et à introduire dans la fonte une lance d'injection (figure 7). Le bouclier est constitué de réfractaire et d'une plaque d'acier percée de trous pour permettre le passage de la lance et de la Prise Température Echantillon (PTE). Ce bouclier joue un rôle d'écran thermique et protège la hotte de captation des fumées qui se trouve au-dessus de lui. La lance, de plusieurs mètres, injecte du CAD (mélange de carbonate de calcium CaCO_3 et de carbure de calcium C_2Ca), sous flux d'azote sec.

Les quantités de carbonate de calcium du CAD varient entre 40 et 60 %. Elles sont fonction de la réaction souhaitée à l'intérieur du WPT, c'est-à-dire du taux de soufre final désiré, ainsi que de la quantité d'azote utilisée.

Les réactions chimiques provoquées par l'ajout de CAD dans la fonte sont (TORRES-ORDONEZ RJ *et al.*, 1993) :

- avec le carbonate de calcium :

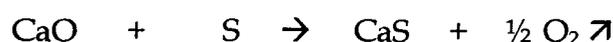


où le rôle du carbonate de calcium est de diminuer les quantités de gaz de transport, c'est-à-dire l'azote, en assurant un brassage interne.

- avec le carbure de calcium :



- avec le monoxyde de carbone formé :



- par oxydation du sulfure de calcium avec l'oxygène de l'air :



- par oxydation de l'oxyde de calcium avec l'oxygène de l'air (à des températures inférieures à 1 300 K) en présence de SO_2 :



Les sulfures et sulfates de calcium formés restent à la surface de la fonte et constituent une partie du laitier.

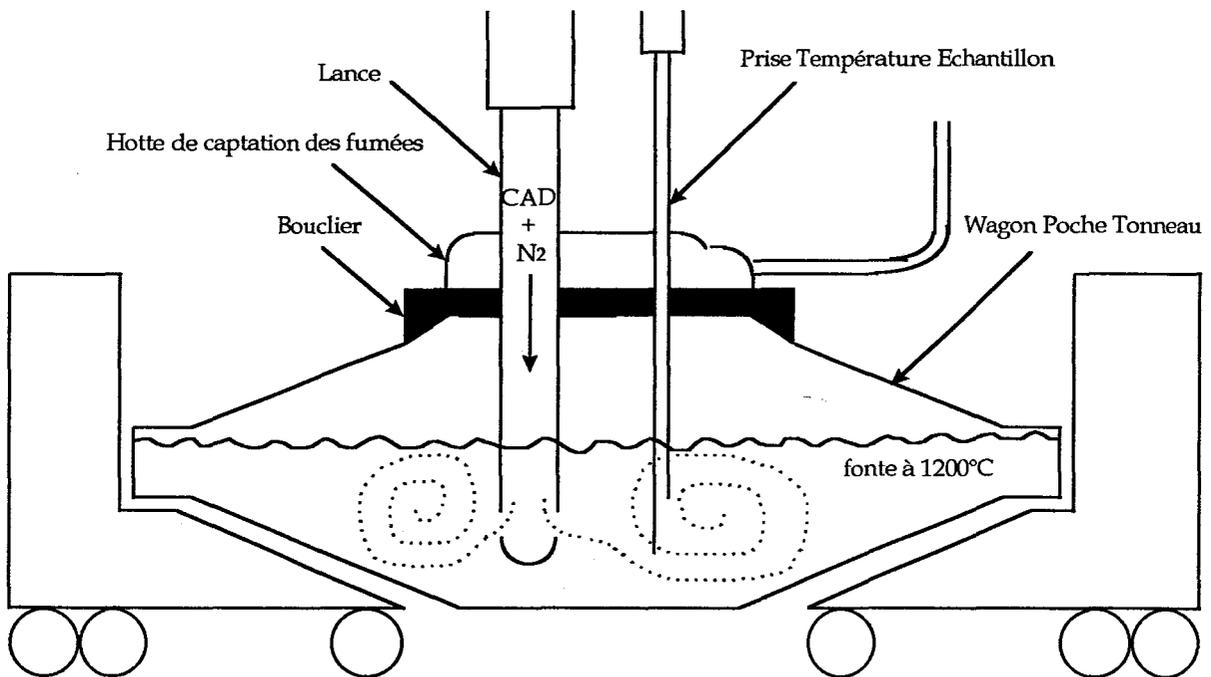


Figure III-C-7 : Schéma de désulfuration

Afin d'éviter un choc thermique, la lance est chauffée avant d'être introduite dans la fonte. De plus, pour ne pas la soumettre trop longtemps à de hautes températures, elle est changée en cours de désulfuration. Durant le traitement, trois échantillonnages de fonte sont prélevés par PTE. Le premier, avant traitement, pour déterminer la concentration en soufre contenue dans le wagon. Le deuxième, en cours de traitement, pour contrôler si la désulfuration s'effectue normalement. Et le dernier, en fin de traitement, pour vérifier si la concentration finale de soufre obtenue est bien conforme à celle désirée. Lors du traitement, qui varie entre 30 et 50 minutes suivant les taux de soufre initiaux et désirés, il y a captation des fumées par une hotte qui les conduit à un dépoussiéreur.

Il existe deux lignes de désulfuration de l'acier. Chaque ligne est équipée d'un dépoussiéreur et d'un ventilateur d'extraction. Sur la ligne 1, le ventilateur ne possède qu'une seule vitesse tandis que sur la ligne 2, il en possède deux. La grande vitesse est activée au début du traitement de désulfuration du WPT et s'arrête deux minutes avant la fin. C'est alors que la petite vitesse prend le relais pour évacuer les éventuelles fumées restantes.

Après l'étape de désulfuration vient l'étape de versée. La fonte liquide désulfurée contenue dans le WPT est transvasée dans une « poche droite » à la halle de versée. Cette poche droite peut contenir jusqu'à 230 tonnes de fonte liquide. La plupart du temps, elle est alimentée par la fonte contenue dans deux WPT différents. Lors de l'arrivée d'un WPT dans la halle de versée, un barrage ou « flotteur » est positionné au-dessus du WPT pour retenir le laitier surnageant sur la fonte au moment de la versée. L'inclinaison du WPT actionne au bout d'une minute la mise en marche de l'aspiration de deux hottes qui sont placées perpendiculairement au WPT (figure 8). Avant le démarrage de cette aspiration, les fumées émanant du WPT partent vers le toit semi-ouvert de la halle. Lors de l'aspiration, elles sont ensuite acheminées vers une unité de dépoussiérage.

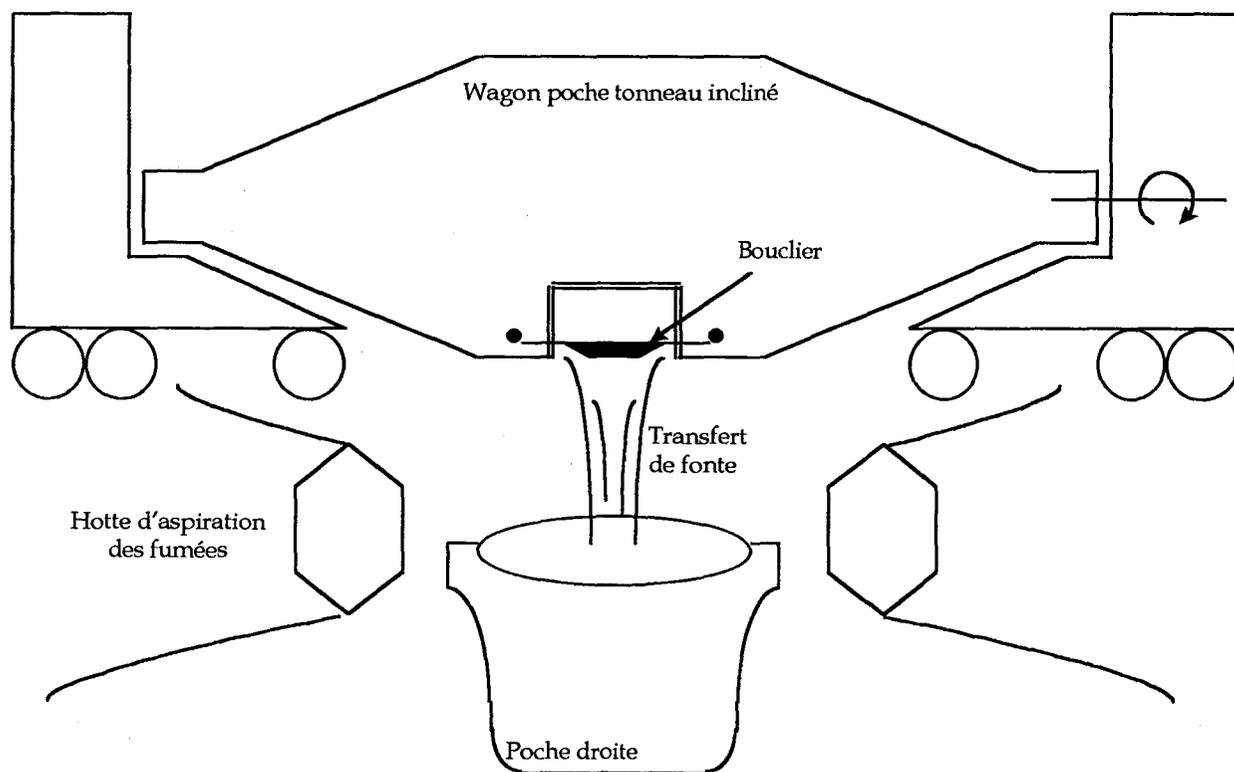


Figure III-C-8 : Halle de versée

La poche droite transporte ensuite la fonte vers les convertisseurs où elle sera transformée en acier. La fonte est déversée à l'intérieur du convertisseur dans lequel de l'oxygène est injecté afin qu'il puisse réagir avec le carbone de la fonte pour donner du CO gazeux. Les gaz sont récupérés pour être ensuite traités et réutilisés à l'intérieur de l'usine. C'est donc par suppression du carbone que la fonte est transformée en acier.

Nous avons effectué des mesures sur la ligne 2 de la désulfuration ainsi que sur la cheminée reliée aux deux hottes d'aspiration de la halle de versée.

a. Température, humidité et débit

En ce qui concerne ces mesures, nous avons utilisé, pour la halle de versée, les résultats de débits obtenus par le LECES, les points d'accès étant trop difficiles à atteindre. Les valeurs de débits sont présentées dans l'annexe confidentielle.

	Désulfuration - USTL		Halle de versée
	grande vitesse	petite vitesse	LECES
Température des fumées	44 °C	44 °C	60 °C
Humidité (%)	0 %	0 %	0 %

Tableau III-C-12 : Mesures de température et d'humidité

b. Unité de désulfuration

Nous présentons dans le tableau 13 les mesures de concentrations de la ligne 2 de la désulfuration le 23 janvier 1996. Les calculs d'émissions en kg/h figurent dans l'annexe confidentielle.

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
12h - 13h	19	4	21	0,34	19,48	2	21
13h - 14h	23	3	23	0,21	19,46	2	29
14h - 15h	27	2	19	0,15	19,54	2	22
15h - 16h	29	1	18	0,28	19,45	2	31
16h - 17h	25	2	15	0,12	19,56	2	19

Tableau III-C-13 : Concentrations de la désulfuration le 23 janvier 1996 (données brutes)

Etant donné que dans ces tableaux nous avons moyenné nos valeurs sur une heure de la journée, nous ne pouvons nous rendre compte de l'influence des vitesses du

ventilateur d'extraction sur les concentrations et les émissions. Sur la figure 9, les concentrations des espèces mesurées sont représentées en fonction du temps mais l'influence de la vitesse du ventilateur n'est pas perceptible. En revanche, nous avons présenté sur la figure 10 de l'annexe confidentielle, les émissions en kg/h de NO, CO et SO₂ tiennent compte du débit d'extraction du ventilateur.

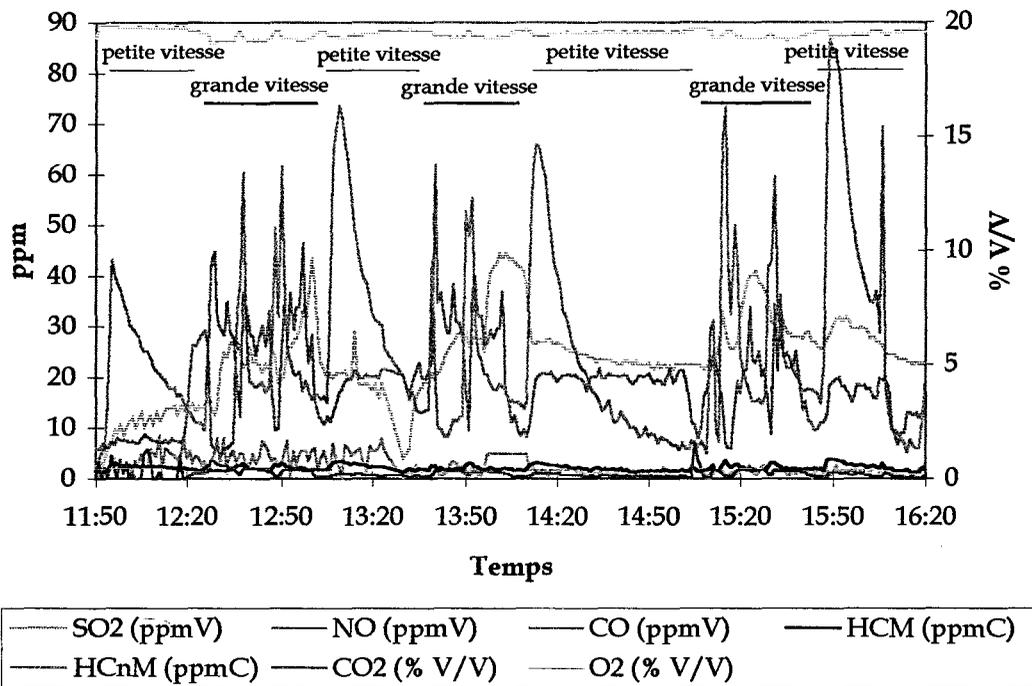


Figure III-C-9 : Mesures effectuées à la désulfuration le 23 janvier 1996

Nous présentons maintenant sur la figure 10 un cycle de désulfuration de la fonte contenue dans un WPT.

Lors de nos prélèvements, nous avons noté en salle de contrôle les heures exactes correspondant soit à un changement de lance, soit à une PTE. Par conséquent, nous pouvons établir avec certitude l'incidence de ces événements sur les courbes de concentrations.

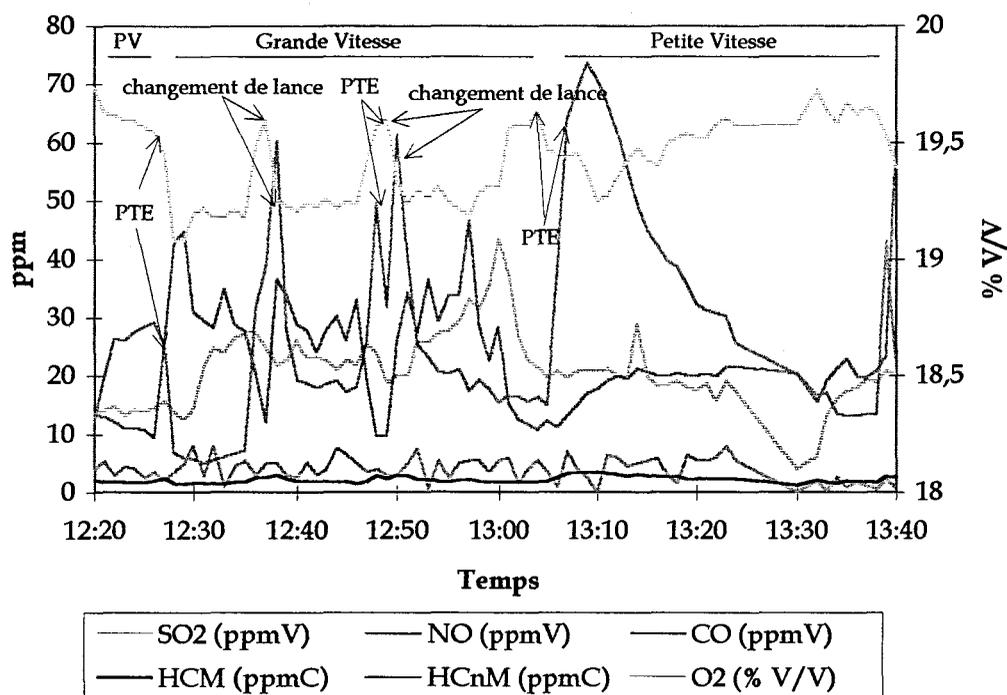


Figure III-C-10 : Cycle de désulfuration de la fonte d'un WPT

Au cours d'un changement de lance ou d'une PTE, il n'y a plus obstruction du trou du bouclier permettant le passage de la lance et de la PTE. La hotte aspire alors davantage d'air ambiant et nous observons une augmentation de l'oxygène. De plus, dès qu'il y a eu un changement de lance ou une PTE, nous constatons également une très nette augmentation des hydrocarbures non méthaniques (de 20 à 60 ppmC). Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'une réaction se produit entre le matériau réfractaire de la lance ou de la PTE avec la fonte en présence d'oxygène puisque ces pics sont parfaitement synchronisés avec leur arrivée dans la fonte. Cependant, cette hypothèse qui nous paraît peu concevable puisque tous les hydrocarbures sont supposés être brûlés dans les hauts fourneaux, mériterait une étude plus approfondie. Nous constatons que les concentrations de SO₂ sont assez élevées tout au long de la procédure de désulfuration et particulièrement après un changement de lance. Les concentrations en CO augmentent lors de l'arrivée d'un WPT, cependant elles diminuent légèrement lors d'un changement de lance, car il y a aspiration de l'air ambiant qui provoque une dilution des gaz. Ceci est corroboré par le fait que le pourcentage d'oxygène soit aux alentours de 19 %. Il montre bien la présence d'air ambiant qui provoque une dilution des gaz et explique alors les faibles concentrations mesurées en NO.

c. Halle de versée

Le tableau 14 représente les moyennes des concentrations pour la halle de versée le 25 janvier 1996. Les calculs d'émissions effectués sont présentés dans l'annexe confidentielle.

	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
13h - 14h	1	0	1	0,02	19,80	3	4
14h - 15h	2	0	2	0,01	19,74	3	3

Tableau III-C-14 : Concentrations de la halle de versée le 25 janvier 1996 (données brutes)

Nous constatons que les concentrations en NO, CO et SO₂ sont très faibles et que celles de CO₂ et O₂ sont voisines de celles mesurées dans l'atmosphère. En effet, les hottes d'aspiration sont très éloignées de l'ouverture par laquelle est versée la fonte (plus de 5 m de part et d'autres du WPT). De ce fait, les fumées aspirées sont très diluées dans l'air de la halle ce qui explique les valeurs peu élevées de ces concentrations. De même, en ce qui concerne le SO₂, les concentrations mesurées ne sont pas significatives. Nous avons pu constater que toutes les fumées, plutôt que d'être aspirées par les hottes, montent jusqu'à l'ouverture du toit pour s'en échapper.

Nous pouvons alors nous interroger sur l'efficacité de ces hottes, étant donné qu'elles devraient aspirer la totalité des gaz issus de la versée pour les acheminer à un dépoussiéreur. Peut être faudrait-il, soit les rapprocher de l'ouverture du WPT, soit augmenter de façon très prononcée leur débit afin de les rendre plus performantes.

IV. Inventaire d'émission

Cette partie figure dans l'annexe confidentielle.

V. Conclusion

Cette usine sidérurgique est une source importante d'émissions polluantes. En effet, même si un dépoussiérage des fumées est réalisé sur chaque conduite d'évacuation des gaz, il n'en est pas de même en ce qui concerne une éventuelle désulfuration ou dénitrification. Avec les dernières réglementations, peut-être que cette usine devra se plier aux nouvelles normes sur le traitement des fumées et investir pour l'acquisition de systèmes performants.

(...)

Nous avons tenté de moyenner les cycles d'émissions des parties de l'usine dans lesquelles des prélèvements ont été effectués. Les moyennes obtenues sont des données d'entrée représentatives de cette usine et seront utilisées pour notre modèle de physico-chimie de l'atmosphère. Elles sont beaucoup plus fiables que les données obtenues en employant les facteurs d'émissions donnés pour ce type d'entreprise car elles tiennent compte de la procédure de fabrication même de cette usine.

Nous tenterons d'ailleurs, dans le Chapitre IV, d'utiliser ces données pour examiner les conséquences des rejets de cette installation sur l'environnement.

D. Cimenterie

Nous avons effectué une campagne de mesure, en collaboration avec l'AINF, dans une cimenterie. Le but de cette campagne était de quantifier les rejets gazeux issus du four clinker de la cimenterie lorsqu'elle utilisait des RBA (Résidus de Broyage Automobile) comme combustible d'appoint. En effet, nous voulions savoir si ce type de résidus pouvait être recyclable dans une cimenterie. Ce travail s'inscrit dans le cadre du Projet Recyclage RENAULT SA (FROELICH D, 1996).

I. Procédure de fabrication du ciment

1. Préparation des matières premières

a. Extraction

La cimenterie dans laquelle nous avons effectué nos prélèvements dispose d'une carrière de calcaire. C'est dans cette carrière qu'est extraite la craie qui est le constituant indispensable à la fabrication du ciment.

b. Préparation de la pâte

Les matières premières (craie et argile) sont très soigneusement dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement homogène. Elles sont constituées de :

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------------|
| • carbonate de calcium..... ~ 77 % | • oxyde ferrique..... ~ 1 à 2 % |
| • silice..... ~ 14 % | • magnésie..... ~ 1 % |
| • alumine..... ~ 3,5 % | • manganèse, chrome, titane traces |

c. Préparation du « cru »

Le « cru » est préparé par voie humide : la craie provenant de la carrière et l'argile sont prémélangées et délayées dans de l'eau pour obtenir une pâte épaisse. Cette pâte fluide et pompable contient 47 % d'eau. Elle est pressée avec de l'air comprimé à 25 bars dans un filtre-presse. Ce pressage permet l'obtention de « gâteaux » ayant 18 % d'eau résiduelle.

2. Cuisson et obtention du clinker

a. Principe

La « cuisson » se fait à une température voisine de 1 450 °C. Elle est réalisée dans un four rotatif dans lequel la matière chemine lentement pour venir à la rencontre de la source de chaleur. Cette source de chaleur provient à 80 % du four rotatif et à 20 % de la grille LEPOL qui constituent tous deux le four de la cimenterie.

b. Le four

C'est un four cylindrique à grille LEPOL d'une longueur de 60 m et de diamètre intérieur de 4 m. Il tourne à une vitesse moyenne de 1,5 tours/minute. Il est composé d'un four rotatif court, précédé d'une grille chaîne mobile destinée à sécher et à réchauffer la matière crue granulée après filtration de la pâte. Le combustible du four est constitué par des coques de pétrole, des schistes et des sciures imprégnées par des solvants, des hydrocarbures, des boues de peintures, etc. La grille LEPOL est approvisionnée par des pneus déchiquetés, du coke de pétrole et des schistes (cf. figure 1).

c. Préparation du clinker

Au fur et à mesure de l'élévation de température, les opérations suivantes se déroulent :

- de 0 à 550 °C : élimination progressive de l'eau libre et de l'eau constituant les matières premières,
- de 550 à 1 250 °C : décarbonatation du calcaire (CaCO_3) donnant de la chaux vive (CaO) et du dioxyde de carbone (CO_2),
- de 1 250 à 1 450 °C : formation du clinker, c'est-à-dire des composants recherchés : silicates, aluminates et ferro-aluminates de calcium.

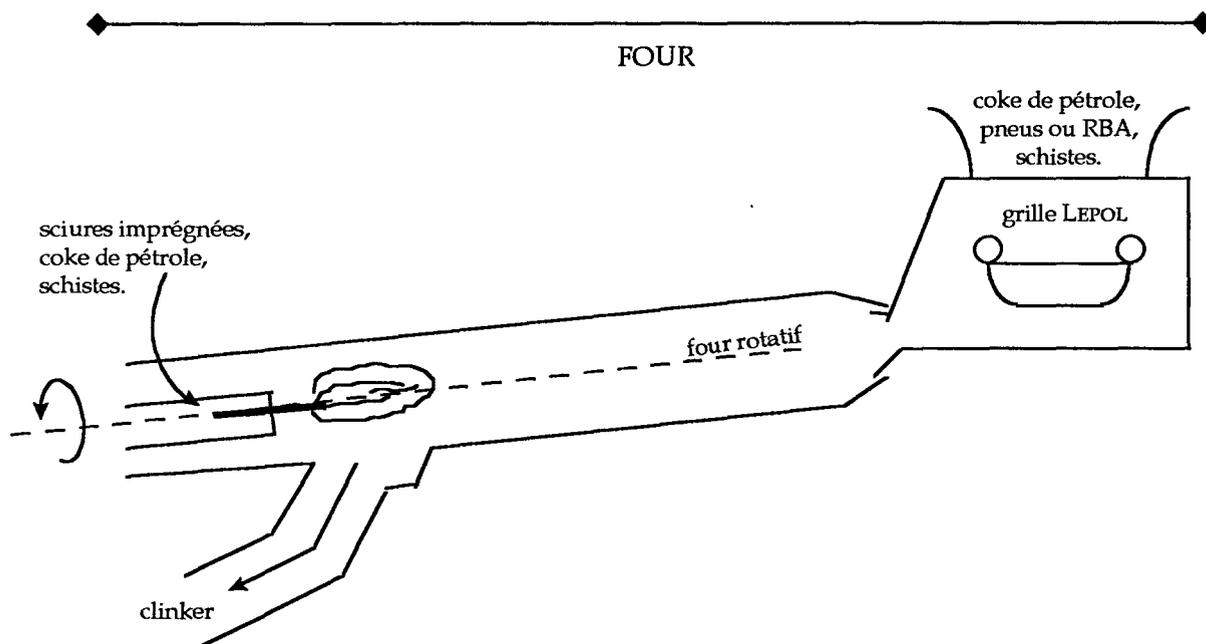


Figure III-D-1 : Schéma simplifié d'un four de cimenterie à grille LEPOL

d. Le clinker

Le clinker se présente sous forme de petites « pralines » dures et cristallisées. Il est obtenu après traitement thermique des matières crues introduites dans le four rotatif. Sa composition minérale est :

- silicate tricalcique ($\text{SiO}_2 - 3 \text{CaO}$) 50 à 65 %
- silicate bicalcique ($\text{SiO}_2 - 2 \text{CaO}$) 15 à 20 %
- aluminat tricalcique ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 3 \text{CaO}$) 5 à 15 %
- ferro-aluminat tétracalcique ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - 4 \text{CaO}$) 5 à 10 %

Elle est fonction de la composition du mélange introduit, mais aussi de la température à laquelle la « cuisson » est réalisée, et des conditions de refroidissement (trempage à l'air).

3. Broyage : obtention du ciment

Le clinker doit être finement broyé pour obtenir le ciment qui réagira au contact de l'eau. Les broyeurs de ciment, comme les broyeurs de matières crues, sont des cylindres tournants. Les grains de clinker sont éclatés et le ciment est amené progressivement à l'état

de farine fine. Des distributeurs automatiques assurent un dosage défini et constant des éléments qui doivent entrer dans la composition du ciment fini.

A la sortie du broyeur, le ciment est transporté mécaniquement vers des silos où il sera stocké en attendant son expédition.

II. Utilisation des Résidus de Broyage Automobile (RBA)

1. Pourquoi

En France, le nombre de véhicules hors d'usage est de 1,8 millions chaque année. Ces véhicules inutilisables constituent un des cinq flux de déchets à traiter en priorité selon la Commission de l'Union Européenne. Le mode de traitement de ces voitures est relatif à la récupération de métaux ferreux et non ferreux. Néanmoins, il reste toujours un résidu de broyage ou RBA (Résidu de Broyage Automobile) qui représente environ 25 % du poids initial du véhicule. Ces RBA peuvent être différenciés en deux fractions (JEAN AA *et al.*, 1995) :

- la fraction légère ou « fluff », obtenue après aspiration au moment du broyage pour faciliter les tris ultérieurs (60 à 70 % des quantités de RBA)
- la fraction lourde récupérée après une séparation plus ou moins poussée des métaux non ferreux (30 à 40 % des quantités de RBA).

Jusqu'à maintenant, les RBA étaient déposés en décharge pour être éliminés. Cependant, cette solution n'est plus acceptable pour des raisons écologiques et économiques. C'est pour cette raison que l'ensemble des industries de filière automobile, appuyé par le Ministère de l'Environnement et le Ministère de l'Industrie, a signé un accord cadre le 10 mai 1993. En vertu de cet accord, il s'engage à réduire progressivement les quantités de RBA mis en décharge et à passer de 25 % du poids initial actuel des véhicules à 15 % en 2002 et 5 % en 2015.

Les RBA sont composés de :

- 40 % de minéraux fins et de verres,
- 30 % de matières plastiques (qui représentent 12 % du poids initial d'un véhicule),
- 20 % d'élastomères,
- 10 % de matériaux divers.

A l'exclusion de la mise en décharge, qui représente un gaspillage des ressources non renouvelables, les déchets de matières plastiques peuvent être traités de trois manières différentes. Ces trois modes de valorisation ont tous un intérêt et sont complémentaires :

- la valorisation de la matière, qui fait appel à des procédés mécaniques de traitement et fournit, après régénération, un matériau réutilisable,
- la valorisation énergétique, qui permet de récupérer l'énergie contenue dans les matières plastiques pour l'utiliser ensuite comme chauffage ou comme production d'électricité,
- la valorisation chimique, qui fait appel à des procédés de cracking qui conduisent à des matières premières réutilisables dans les raffineries ou en pétrochimie.

Les résidus automobiles obtenus après broyage sont traités sous forme de valorisation énergétique (FROELICH D, 1996). Autrement dit, sous la forme d'une combustion avec récupération de l'énergie libérée avec traitement des fumées selon les normes en vigueur. Cette solution est justifiée, non seulement du fait de la typologie des RBA, mais aussi grâce à leur haut pouvoir calorifique dû aux matières plastiques.

Une des voies à l'essai pour la valorisation énergétique des RBA est une combustion mixte avec du coke dans les fours de cimenterie.

L'intérêt de la combustion mixte est double :

- effet de réseau en utilisant les installations existantes, ce qui réduit les coûts de transport et d'investissement,
- effet de taille, ce qui réduit les coûts opérationnels.

2. Comment

Nous avons vu que le combustible traditionnel d'un four cimentier est un mélange de coke de pétrole et de schiste auquel est rajouté un combustible d'appoint constitué de sciures imprégnées et de pneus déchiquetés. Lors de l'utilisation de RBA dans une cimenterie, ils sont substitués aux pneus déchiquetés, ce qui les valorise grâce à leur haut pouvoir calorifique.

III. Campagne de mesures préliminaires

En 1995, une campagne d'étude préliminaire a été réalisée par l'AINF (HOUDE J *et al.*, 1995) dans cette cimenterie. Lors de cette étude, des RBA ont été injectés, à la place des pneus déchiquetés dans le four, comme combustible d'appoint. Les essais ont consisté à faire varier le débit de RBA injecté, tandis que celui des sciures et des pneus déchiquetés est resté fixe. Le tableau 1 ainsi que les figures 2 à 5 présentent un récapitulatif des résultats moyennés obtenus lors de cette campagne. L'essai réalisé avec uniquement des sciures

comme combustible représente le « blanc », tandis que les autres essais ont consisté à injecter des sciures et des RBA. Enfin, un dernier essai est constitué d'un mélange de sciures et de pneus déchiquetés introduits avec, comme débit de RBA, celui qui donnait le meilleur résultat. (Le débit mesuré pour chacun des essais est donné dans l'annexe confidentielle.)

	sciures	sciures + 0,5 t/h de RBA	sciures + 0,8 t/h de RBA	sciures + 1,1 t/h de RBA	sciures + 0,8 t/h de pneus
CO (% V/V gaz sec)	0,054	0,024	0,037	0,071	0,082
SO ₂ (mg/Nm ³ sur gaz humide à 7 % CO ₂)	328,2	525,7	439,8	639,2	667,4
NO _x (mg/Nm ³ sur gaz humide à 7 % CO ₂)	381,4	429,4	403,4	329,0	300,8

Tableau III-D-1 : Récapitulatif des essais effectués par l'AINF

Cette cimenterie ne doit pas dépasser une valeur limite de SO₂, fixée par un arrêté préfectoral à 500 mg/Nm³ exprimée sur gaz humide à un taux de CO₂ de 7 %. Nous constatons, en analysant les figures 2 à 5, que les résultats qui ont donné le plus de satisfaction concernant SO₂ sont ceux obtenus en utilisant comme combustible un mélange de sciures et de RBA ayant un débit de 0,8 t/h, ainsi que le « blanc » constitué uniquement de sciures.

Cependant, nous constatons que les résultats donnant le plus de satisfaction selon la limite en SO₂ fixée par l'arrêté préfectoral ne sont pas ceux qui donnent le plus de satisfaction concernant les NO_x, qui sont des polluants nocifs qui participent activement à la pollution photochimique.

La figure 2 où sont représentés les débits de cheminée mesurés en fonction du combustible utilisé est donnée dans l'annexe confidentielle.

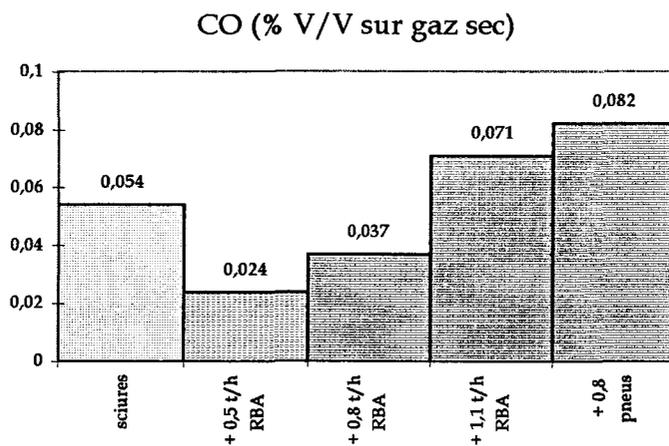


Figure III-D-3 : Concentrations en CO en fonction du combustible utilisé

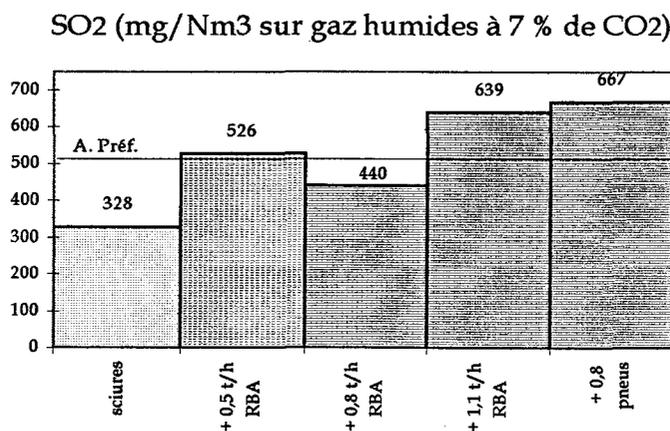


Figure III-D-4 : Concentrations en SO₂ en fonction du combustible utilisé

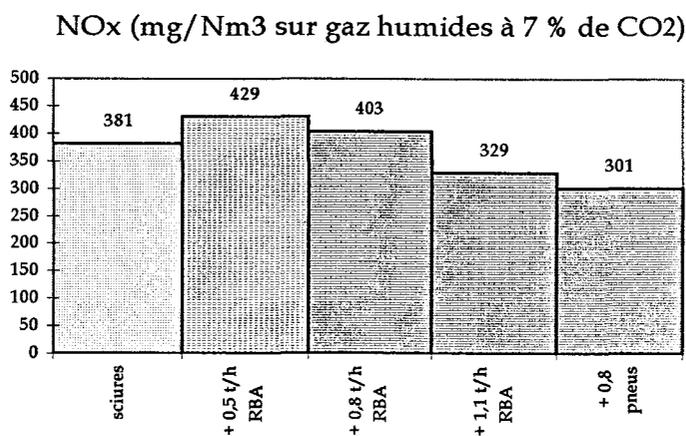


Figure III-D-5 : Concentrations en NO_x en fonction du combustible utilisé

IV. Campagne de mesures

Notre campagne de mesures a été effectuée en collaboration avec l'AINF (cf. Chapitre II) sur une durée de cinq jours. Pendant ces cinq jours, trois essais et un blanc ont été réalisés.

1. Description des essais effectués

Les essais ont consisté à injecter des RBA à la place des pneus déchiquetés dans le four, comme combustible d'appoint. Contrairement à la campagne de mesures préliminaires, le débit de RBA est resté fixé à 0,8 t/h pour toute la durée des essais, tandis que celui des sciures a varié. En ce qui concerne le « blanc », les RBA ont été remplacés par des pneus déchiquetés (fonctionnement standard) avec un débit de 2,01 t/h.

Le tableau 2 récapitule les débits utilisés pour les combustibles nobles (schistes et coke de pétrole) et les combustibles d'appoints (sciures imprégnées, pneus déchiquetés et RBA) ainsi que la production horaire de clinker :

	débit moyen (en t/h) de				production de clinker t/h
	sciures	RBA	pneus	combustible noble	
essai 1	1,49	0,8	0	5	52,71
essai 2	2,1	0,8	0	5	53,83
essai 3	2,13	0,8	0	5	47,21
« blanc »	2,01	0	0,8	5	54,33

Tableau III-D-2 : Débit en combustible et production du four au cours des essais

Nous observons sur le tableau 2 que la production du four n'est pas liée au débit des sciures ajoutées comme combustible d'appoint. A première vue, c'est l'essai 2 et le « blanc » qui auraient la production la plus élevée par rapport aux essais 1 et 3 qui ont les débits de sciures les plus faibles et les plus élevés.

2. Température, humidité, pression et débit

Nous présentons dans le tableau 3, un récapitulatif des mesures de température des fumées, d'humidité et de pression réalisées sur la conduite de fumées n °2 du four au cours des quatre jours de mesures. Les mesures de débit figurent dans l'annexe confidentielle.

	Température des fumées (°C)	Humidité (% V/V)	Pression (Pa)
essai 1	94	19,8	100 368
essai 2	104,5	21,25	102 083
essai 3	105,2	20,7	101 941
« blanc »	103,1	21,4	101 557

Tableau III-D-3 : Température, humidité et pression obtenus au cours de la campagne de mesure

3. Résultats

Sur les figures 6 à 9 sont représentées les concentrations obtenues pour chaque essai réalisé. Les discontinuités des courbes de concentrations sont dues aux multiples interruptions d'alimentation en courant des appareils de mesure (cf. Chapitre II).

Pour une meilleure lisibilité des figures 6, 7 et 8, nous avons divisé les concentrations en CO par cinq et les concentrations en SO₂ par deux.

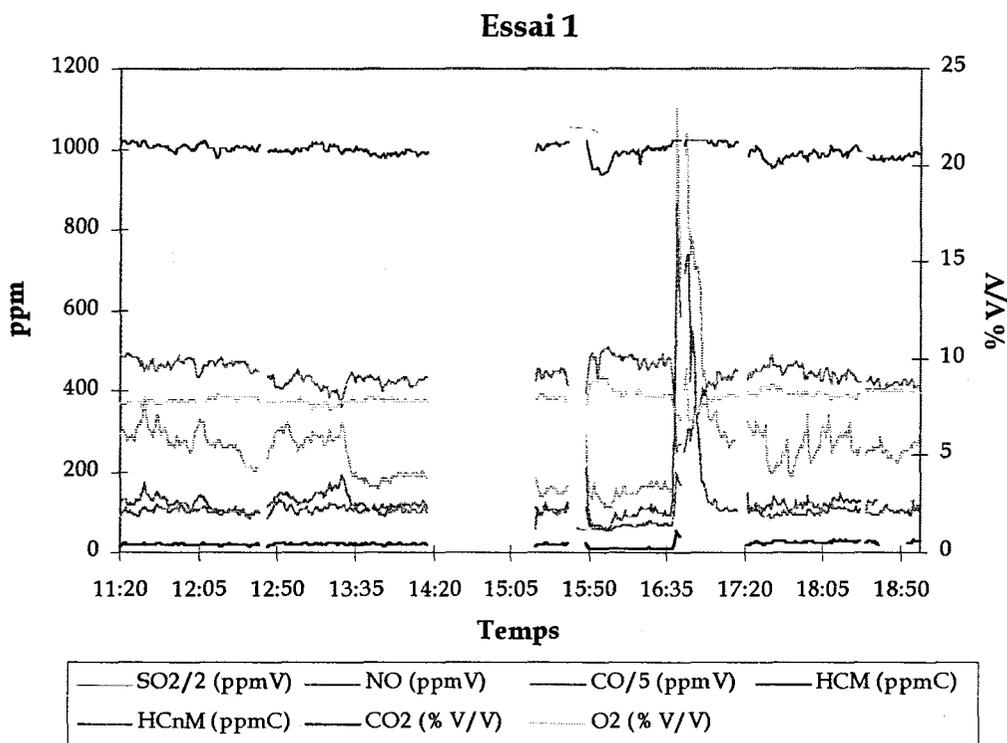


Figure III-D-6 : Concentrations relatives à l'essai 1

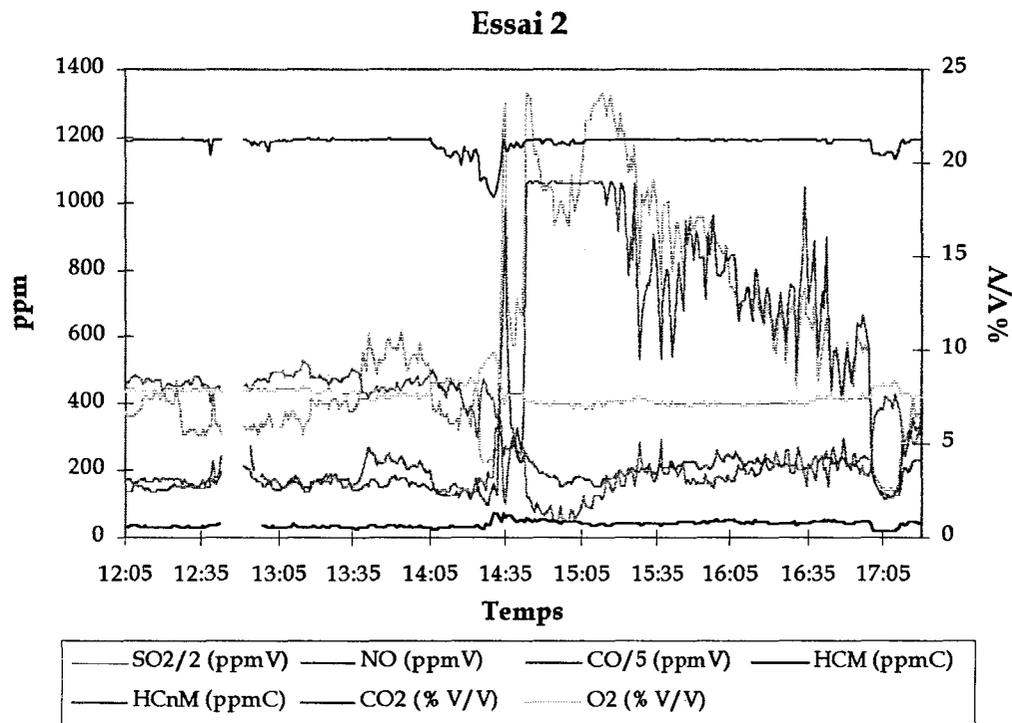


Figure III-D-7 : Concentrations relatives à l'essai 2

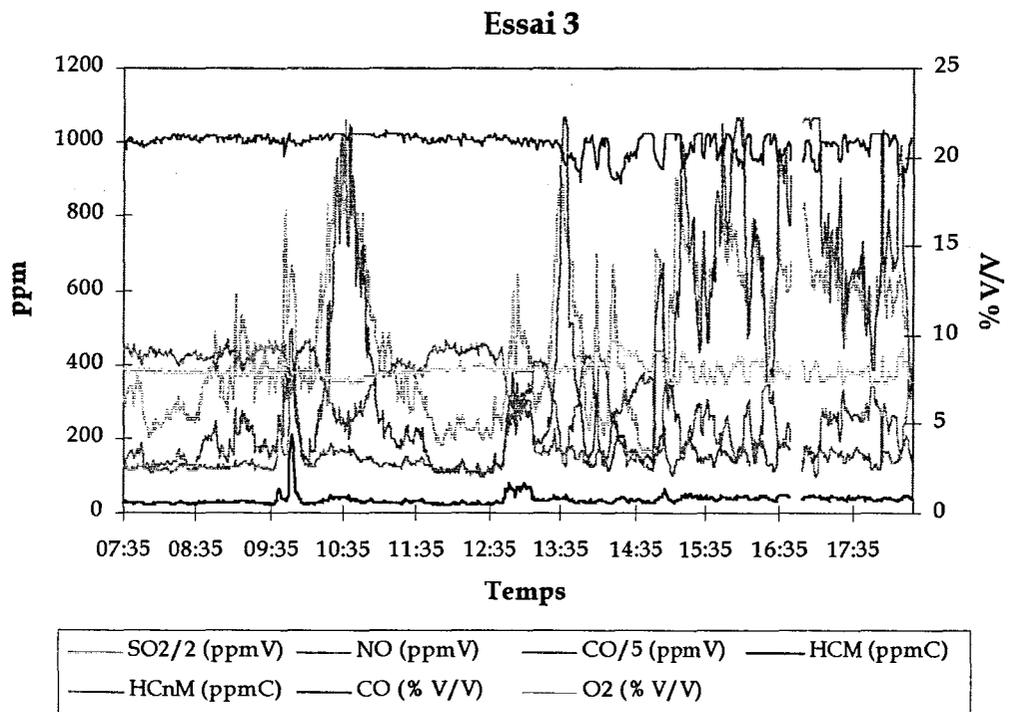


Figure III-D-8 : Concentrations relatives à l'essai 3

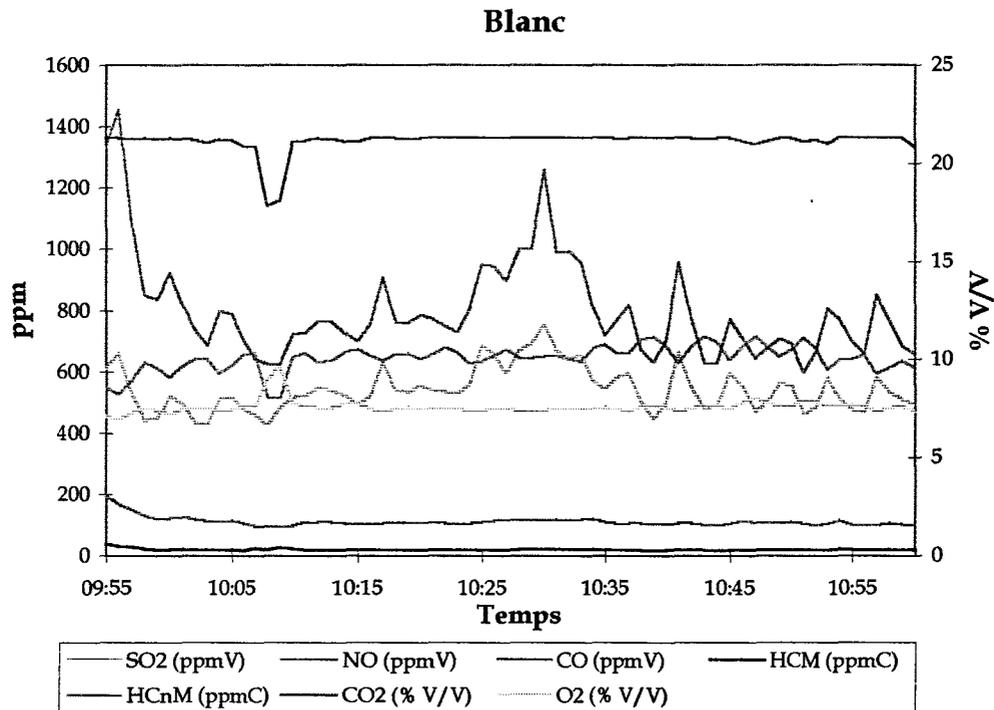


Figure III-D-9 : Concentrations relatives au "blanc"

Sur chaque figure, nous constatons des variations rapides de concentration. Ceci s'explique par l'existence de trois facteurs qui sont :

- l'inhomogénéité de la composition des RBA : par exemple, un morceau de caoutchouc va entraîner une augmentation de la concentration en SO_2 ,
- le débit d'alimentation irrégulier du four en RBA : en effet, il peut arriver une arrivée de RBA sous forme d'un tas compact qui provoque une variation brutale des concentrations,
- le décollement soudain de blocs de matières qui se forment et se collent sur les parois du four.

4. Comparaison des essais

Les moyennes des concentrations horaires obtenues pour chaque essai sont présentées dans le tableau 4.

	SO ₂ ppmV	NO ppmV	CO ppmV	CO ₂ % V/V	O ₂ % V/V	HCM ppmC	HCnM ppmC	H ₂ O % V/V
essai 1	524	441	651	20,75	8,00	20	95	19,8
essai 2	1216	318	2356	21,12	7,60	39	189	21,25
essai 3	945	336	1 981	20,78	7,99	36	151	20,7
blanc	543	644	800	21,14	7,58	20	111	21,4

Tableau III-D-4 : Concentrations moyennes pour chaque essai

Les résultats des émissions en polluants pour chacun des essais sont présentés dans l'annexe confidentielle.

Lorsque nous comparons les résultats des essais présentés dans le tableau 4, nous observons que l'essai 1 est celui qui produit le moins de concentrations en polluants. De plus, si nous exprimons nos mesures de SO₂ et de NO conformément à l'arrêté préfectoral (tableau 5), c'est-à-dire en mg/Nm³ exprimé à 7 % de CO₂, nous remarquons également que l'essai 1 ne dépasse que légèrement la valeur limite fixée en SO₂ (500 mg/Nm³).

	essai 1	essai 2	essai 3	blanc
CO (ppmV sur gaz sec)	651	2 356	1 981	800
SO₂ (mg/Nm³ sur gaz humides à 7 % de CO₂)	507	1 145	912	514
NOx (mg/Nm³ sur gaz humides à 7 % de CO₂)	200	140	152	286

Tableau III-D-5 : Concentrations exprimées par rapport à l'arrêté préfectoral

C'est pourquoi nous pouvons dire que ces essais ne sont pas très concluants par rapport à ceux obtenus lors de la campagne préliminaire. En effet, si nous comparons les figures 10 à 12 qui représentent les résultats des deux campagnes, nous remarquons que l'essai le plus concluant, hormis les blancs, est celui où un mélange de sciures est injecté avec des RBA avec un débit de 0,8 t/h.

La figure où sont représentés les débits de cheminée mesurés en fonction du combustible utilisé est donnée dans l'annexe confidentielle.

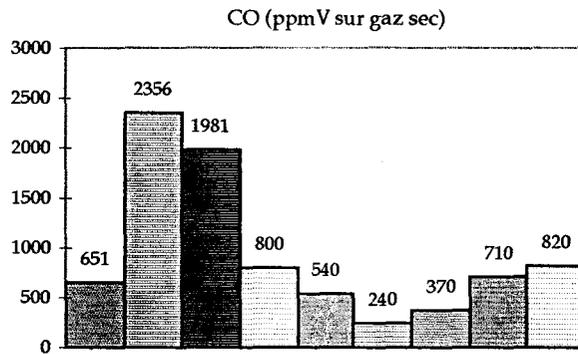


Figure III-D-10 : Concentrations de CO en fonction des essais

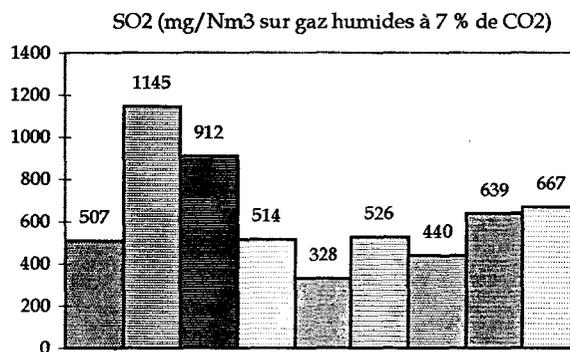


Figure III-D-11 : Concentrations de SO₂ en fonction des essais

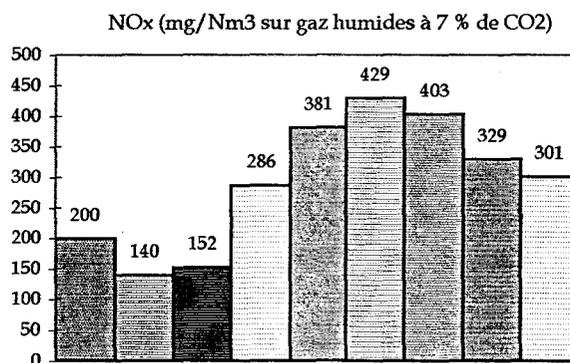


Figure III-D-12 : Concentrations de NOx en fonction des essais

■ RBA + 1,49 t/h sciures	▨ RBA + 2,1 t/h sciures	■ RBA + 2,13 t/h sciures
□ pneus + 2,01 t/h sciures	▨ sciures	□ sciures + 0,5 t/h RBA
▨ sciures + 0,8 t/h RBA	▨ sciures + 1,1 t/h RBA	□ sciures + 0,8 pneus

5. Conclusion

Pour obtenir des émissions polluantes les plus faibles, il est nécessaire d'introduire comme combustible un mélange contenant des sciures auxquelles sont ajoutés des RAB avec un débit de 0,8 t/h. En effet, en ce qui concerne le SO_2 , c'est la meilleure combinaison pour limiter ses concentrations. De plus, en utilisant ce mélange de combustible, nous obtenons des concentrations inférieures à celles des « blancs » qui sont ceux utilisés habituellement dans cette cimenterie. Cependant, ce mélange n'est pas le mieux adapté concernant les concentrations en NO_x qui sont des polluants photochimiques très nocifs.

Nous pouvons alors espérer que les RBA pourront être, de cette façon, utilisés dans les cimenteries, ce qui permettrait un meilleur rendement économique et une revalorisation de la matière.

E. Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM)

I. Généralités sur les UIOM

1. Présentation

A l'heure actuelle, le traitement des résidus urbains est une des préoccupations majeures des grandes agglomérations. En effet, dans un contexte international où l'environnement prend de plus en plus de place, beaucoup de facteurs sont à prendre en considération (rejets, stockage, ...). Ils constituent un enjeu écologique et économique. Heureusement, l'incinération des déchets urbains peut être valorisée grâce à la récupération de l'énergie. Cette méthode est aujourd'hui considérée comme le meilleur compromis possible entre un souci de valorisation des déchets et la protection de l'environnement (OLIER JPH, 1989 ^(b)).

Les déchets urbains sont composés en majorité de produits organiques. Les plus simples étant constituée de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Cependant, la plupart d'entre eux contiennent aussi très souvent des éléments comme Cl, S et N ainsi que des métaux lourds. C'est pourquoi les gaz de combustion rejetés comprennent des gaz toxiques comme l'acide chlorhydrique (HCl), le chlore (Cl_2), le dioxyde de soufre (SO_2), le trioxyde de soufre (SO_3), les oxydes d'azote (NO_x) et des COV. Ces gaz sont en interactions constantes avec des particules fines (poussières) qui sont formées en partie de métaux lourds.

Ceci s'explique par le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des déchets ménagers très élevé (FAHRNI HP, 1991) :

Type de déchets	Pouvoir calorifique kJ/kg	Estimation du PCI des déchets urbains en 1991	
		kg/hab./an	kJ/hab./an (× 1 000)
papier et carton	14 200	121	1 718
verre	0	21	0
végétaux	4 500	125	563
matières plastiques	27 000	39	1 053
bois	14 600	18	263
textiles	19 000	13	247
minéraux	0	6	0
métaux	0	25	0
total		368	3 844
pouvoir calorifique		10 446 kJ/kg	

Tableau III-E-1 : Pouvoir calorifique des déchets urbains

2. Variabilité des émissions

La variabilité des émissions dépend de la période de l'année avec laquelle la nature et le tonnage des déchets varient : par exemple l'été, plus de fermentescibles (gazon, taille des haies) sont mis en décharge tandis qu'il y a 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 modifié durant les périodes de vacances. En revanche, un changement est remarqué le week-end car le pourcentage d'emballage augmente (menus rapides). Généralement, le tonnage est plus conséquent les lundis et mardis car il n'y a pas de collecte le dimanche. Cependant le régime d'incinération est relativement continu car les ordures sont préalablement accumulées dans les fosses à partir desquelles sont approvisionnés les fours au fur et à mesure. La difficulté à quantifier les émissions est due à la variabilité et surtout à la nature des déchets qui est en constante évolution.

3. Réglementation

L'incinération d'ordures ménagères est source de diverses pollutions. Pour limiter ces flux, une directive européenne de juin 1989, reprise par l'arrêté ministériel du 25 janvier 1991 impose des nouvelles normes aux incinérateurs récents. Ces normes ont été appliquées

aux incinérateurs existants à partir du 1^{er} décembre 1996 pour les incinérateurs de plus de 6 t/h et seront appliquées à compter du 1^{er} décembre 2000 pour ceux de moins de 6 t/h.

L'arrêté ministériel du 25 janvier 1991 fixe des limites pour les concentrations de pollution en acide chlorhydrique (HCl), en mercure (Hg), en cadmium (Cd), en dioxyde de soufre (SO₂) et en poussières (tableau 2).

Polluants	HCl	Hg	Cd	SO ₂	poussières
A.M. 25/01/1991	50 mg/Nm ³	0,2 mg/Nm ³	0,2 mg/Nm ³	300 mg/Nm ³	30 mg/Nm ³

Tableau III-E-2 : Limites des concentrations de polluants fixées par l'arrêté ministériel du 25/01/1991

II. Campagne de mesure dans une UIOM avec récupération d'énergie

1. Objectifs de la campagne

Nous avons réalisé cette campagne de mesure avec l'AINF et la participation d'Emission SA dans le cadre d'une étude sollicitée par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie).

L'objectif de cette campagne était de connaître les rejets de cette industrie en aval et en amont de son système de traitement des fumées. En effet, comme l'incinération des déchets est soumise à un renforcement de la réglementation (arrêté ministériel du 25 janvier 1991), une grande quantité d'informations est nécessaire afin d'accroître les connaissances relatives à ce type d'émissions industrielles. C'est pourquoi le comité de gestion de la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique a décidé de mettre en œuvre des campagnes de mesures dans différentes UIOM. Deux des buts de ces campagnes sont :

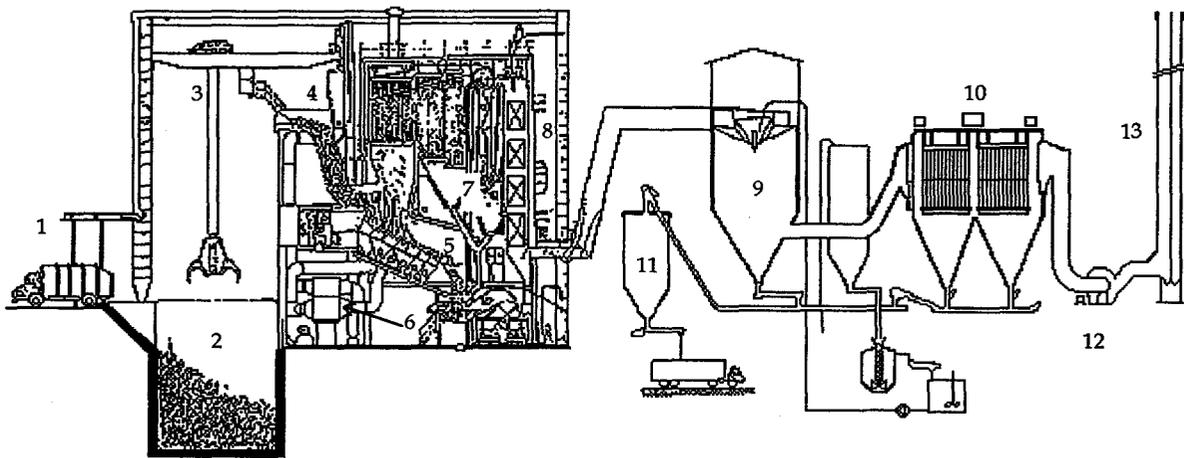
- d'évaluer les émissions de polluants encore non réglementés (comme le CO, les COV, ...),
- d'observer les variations des émissions dans le temps.

A ce sujet, deux rapports « Etude ADEME » ont déjà été rédigés par M CALLAIS (AINF 1996 - 1997) en collaboration avec notre équipe et Emission SA.

2. Présentation d'une UIOM avec récupération d'énergie

Cette usine d'incinération d'ordures ménagères est constituée de trois unités. Les unités 1 et 2 ont un débit de résidus urbains incinérés de 5 t/h et l'unité 3 de 8 t/h. Chaque unité d'incinération des résidus urbains se compose (figure 1) :

- d'une fosse de stockage des ordures,
- d'un four,
- d'un système de refroidissement des gaz de combustion,
- d'un équipement de traitement des fumées,
- d'une cheminée couplée à un ventilateur d'extraction.



1 : quai de déchargement	5 : grille MARTIN	8 : économiseur	11 : silo des résidus
2 : fosse de réception	6 : ventilateur d'air primaire	9 : atomiseur absorbeur	12 : ventilateur
3 : pont roulant	7 : chaudière	10 : dépoussiéreur	13 : cheminée
4 : trémie de chargement			

Figure III-E-1 : Schéma d'une UIOM à récupération d'énergie

a. La fosse de stockage

La fosse de stockage est dimensionnée pour contenir le produit de trois jours de collecte. Un pont roulant muni d'une benne assure la reprise et l'homogénéisation des ordures pour l'incinération.

b. Le four

L'incinération des résidus urbains est un processus d'oxydation du combustible. Les réactions sont exothermiques et nécessitent, pour être totales, la maîtrise de deux facteurs (AGENCE FRANÇAISE POUR LA MAITRISE DE L'ENERGIE ET LES TRANSFORMATEURS, 1990) : la température et l'apport d'oxygène qui sont déterminants. En effet, l'inflammation de la plupart des résidus urbains se produit à une température comprise entre 200 et 800 °C. Le préchauffage des déchets est donc nécessaire avant leur introduction dans le four. L'énergie requise pour cette opération est fournie par le rayonnement du four et par la chaleur dégagée par les gaz engendrés par la combustion des déchets précédemment enfournés. Cette montée de température provoque le séchage des résidus, puis, après une insufflation d'air, une distillation des matières volatiles et une décomposition des produits en molécules plus simples ainsi qu'une inflammation de ces gaz. Ce processus nécessite une température élevée et stable. De plus, il faut respecter les indications de la circulaire du 6 juin 1972 qui impose que les gaz de combustion doivent se trouver à une température supérieure à 750 °C pendant au moins deux secondes ce qui garantit une destruction de la grande majorité des odeurs nauséabondes. Cependant, cette température doit être en-dessous de 1 050 °C, qui est la température à laquelle les cendres se ramollissent, ce qui risque d'entraîner des dépôts gênants pour le fonctionnement du four. De ce fait, la stabilité de la température du four est assurée par le contrôle de l'insufflation d'air et l'inertie thermique du four. L'apport d'oxygène est modulé en fonction du PCI des ordures.

Les fours de cette usine sont construits pour un fonctionnement continu et sont constitués de grilles MARTIN. Ce sont des grilles inclinées à recul qui assurent le retournement et l'avancement des ordures dans le four. Elles permettent d'éviter la formation de zones froides dans la masse des résidus.

c. Le système de refroidissement et de récupération d'énergie

Afin que les fumées puissent être traitées en aval du four, il faut qu'elles soient refroidies à une température inférieure à 300 °C. Pour cela, cette usine est équipée d'un système de refroidissement mixte air/eau. L'échange thermique est obtenu par récupération de chaleur. L'échangeur est constitué d'une chaudière à vapeur dans laquelle l'énergie thermique produite par l'incinération est transformée en vapeur pour être ensuite convertie en électricité.

d. L'équipement de traitement des fumées

Le traitement des fumées est réalisé par un procédé semi-humide ou « absorption par atomisation ». Du lait de chaux est atomisé dans le réacteur pour neutraliser les acides chlorhydriques et fluorhydriques. La consommation du lait de chaux est de 22 à 23 kg par tonnes d'ordures brûlées. Puis, les gaz ainsi neutralisés traversent un filtre électrostatique où les particules ionisées constituées par les poussières et résidus de réactions sont piégées et tombent dans la trémie. Grâce à ce système, les rejets liquides sont évités et la quantité de rejets acides émis ne dépasse pas les limites fixées.

Les mâchefers (ou résidus de combustion solide), composés essentiellement de scories (80 à 90 %), de métaux et de quelques imbrûlés (1 à 5 %), sont mis en décharge. Ils représentent $\frac{1}{4}$ du volume des résidus urbains brûlés.

e. La cheminée et le ventilateur d'extraction

La cheminée a pour fonction d'évacuer les gaz de combustion. Son tirage naturel est complété par l'action d'un ventilateur. Sa hauteur est normalisée afin d'assurer une dispersion efficace des polluants non captés par les dispositifs d'épuration.

3. Mesures effectuées

Nous avons réalisé cette campagne de mesure sur une durée de deux jours durant lesquels nous avons effectué des prélèvements sur l'unité 2 de l'usine d'incinération dans la cheminée d'évacuation des gaz. Nous n'avons pas mesuré les rejets de CO et de CO₂ car, lors de la campagne, notre analyseur CO/CO₂ était en réparation. Cependant nous présenterons sur nos figures les résultats en CO et en CO₂ obtenus par l'AINF puisque nos deux lignes étaient branchées sur le même point de prélèvement.

4. Résultats

a. Température des fumées, pression, humidité et débit

Les résultats de mesures moyennées de température des fumées, de pression, d'humidité et de débit sont présentés dans le tableau 3 pour chaque jour de campagne.

	Temp. fumées	Pression	Humidité
1 ^{er} jour	148 °C	102 920 Pa	19,9 % V/V
2 nd jour	146 °C	102 745 Pa	22,3 % V/V

Tableau III-E-3 : Humidité, température, pression et débit pour les jours de campagne

Nous remarquons qu'il y a très peu de variations de ces paramètres au cours des deux jours de mesure. Les mesures de débit sont mentionnées dans l'annexe confidentielle.

b. Concentrations des différentes molécules analysées

Les résultats de mesures journalières des concentrations des espèces analysées sont rapportés sur les figures 2 et 3. Ces courbes de mesures présentent beaucoup de variations au cours du temps, c'est pourquoi nous avons moyenné sur cinq minutes les résultats. De plus, afin de permettre une meilleure lisibilité des figures, nous avons divisé les concentrations de CO par dix, car en raison des fortes variations des concentrations, il apparaît parfois des pics très élevés de CO sur une très courte durée. Les interruptions de mesures sont essentiellement dues à des problèmes liés au réseau électrique ou au contrôle des étalonnages.

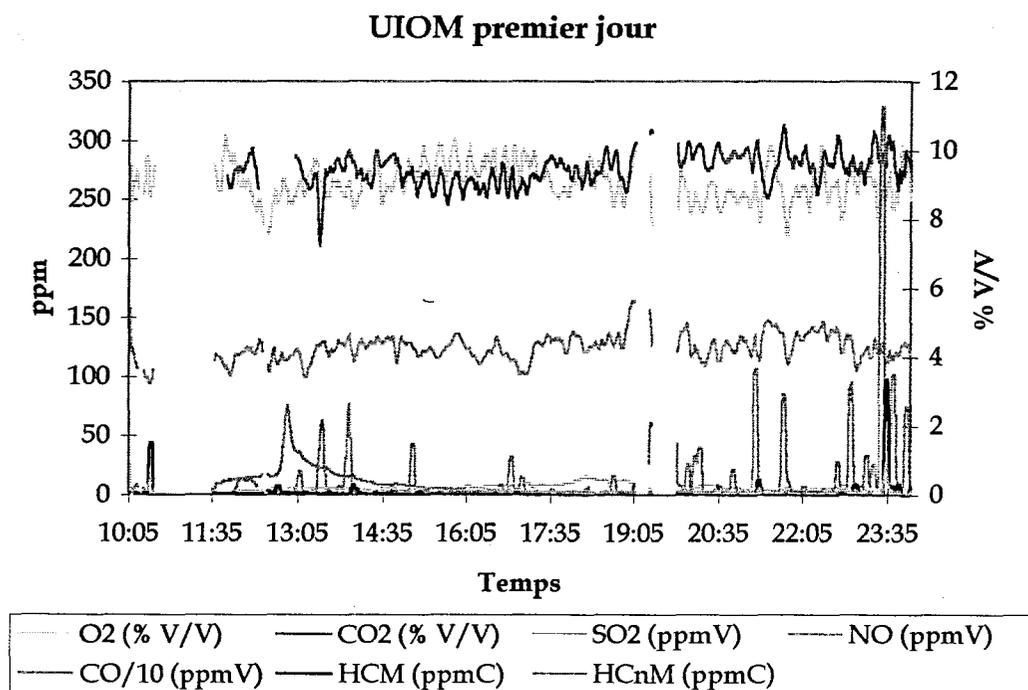


Figure III-E-2 : Courbes de concentrations du premier jour de campagne

UIOM second jour

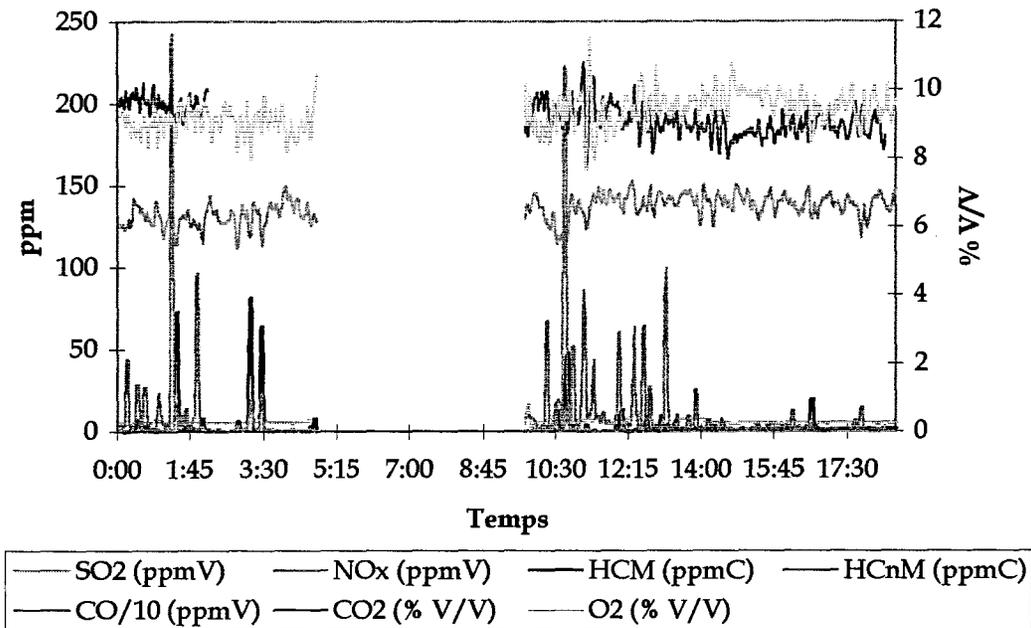


Figure III-E-3 : Courbes de concentrations du second jour de campagne

Sur ces courbes nous constatons que les concentrations en polluants sont peu élevées hormis celles des NOx. De plus, il existe aussi des pics très rapides en hydrocarbures et en CO qui sont probablement dus à l'inhomogénéité de la composition des ordures ménagères.

Nous présentons dans les tableaux 4 et 5 les moyennes sur une heure des concentrations en polluants mesurées.

1 ^{er} jour	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% (V/V))	O ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
10 h - 11 h	9	116			9,29	10	6
11 h - 12 h	2	112	23	9,21	9,66	1	12
12 h - 13 h	4	119	127	9,62	8,62	2	25
13 h - 14 h	6	122	167	9,27	9,05	1	24
14 h - 15 h	5	127	21	9,39	9,05	1	11
15 h - 16 h	5	125	53	9,05	9,61	1	6
16 h - 17 h	8	119	52	9,03	9,56	1	4
17 h - 18 h	9	124	33	9,40	9,22	0	2
18 h - 19 h	13	131	32	9,39	9,16	0	2
19 h - 20 h	5	145	164	10,02	9,17	1	3
20 h - 21 h	7	124	123	9,88	8,61	0	2
21 h - 22 h	4	132	190	9,66	8,83	2	2
22 h - 23 h	6	136	135	9,64	8,96	1	2
23 h - 24 h	6	120	584	9,70	9,02	10	4

Tableau III-E-4 : Moyennes sur une heure des concentrations mesurées le 1^{er} jour de campagne

2 nd jour	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	O ₂ (% V/V)	CO ₂ (% V/V)	HCM (ppmC)	HCnM (ppmC)
0 h - 1 h	5	131	117	8,95	9,68	1	1
1 h - 2 h	6	127	343	9,21	9,47	7	3
2 h - 3 h	6	129	19	9,06	9,59	1	1
3 h - 4 h	7	133		9,04		13	5
4 h - 5 h	6	135		9,01		1	1
9 h - 10 h	8	139	79	9,20	9,28	0	1
10 h - 11 h	7	129	373	9,10	9,41	6	3
11 h - 12 h	7	140	171	9,11	9,48	1	0
12 h - 13 h	7	140	164	9,56	9,05	2	1
13 h - 14 h	6	141	52	9,51	9,02	2	9
14 h - 15 h	6	141	23	9,84	8,69	1	0
15 h - 16 h	5	139	20	9,81	8,80	1	0
16 h - 17 h	6	138	31	9,36	8,99	3	1
17 h - 18 h	6	136	24	9,41	8,95	1	0
18 h - 19 h	5	141	11	9,54	8,94	1	0

Tableau III-E-5 : Moyennes sur une heure des concentrations mesurées le 2nd jour de campagne

Nous constatons que ces moyennes sont très stables au cours du temps excepté celles de CO et d'hydrocarbures qui présentent des pics ponctuels.

c. Emissions en kg/h de SO₂, NO et CO

Nous présentons dans les tableaux 6 et 7 les émissions en kg/h de SO₂, NO et CO calculées au cours des deux jours de mesures. Ces tableaux figurent dans l'annexe confidentielle.

Sur ces tableaux nous distinguons que comme pour les moyennes de concentrations, les émissions horaires des polluants sont sensiblement constantes hormis celles de CO. Nous remarquons également que les émissions massiques horaires en SO₂ sont assez peu élevées.

5. Conclusion

Dans son rapport M CALLAIS (1997) a calculé le rendement de captation du SO₂ au moyen des analyses continues réalisées en amont et en aval de l'installation de traitement des fumées. Le tableau 8 présente les résultats obtenus.

	Concentrations en mg/Nm ³		Rendement
	Amont	Aval	%
1 ^{er} jour	56	10	82
2 nd jour	57	9	84

Tableau III-E-6 : Rendement de captation du SO₂

Nous constatons sur ce tableau que l'installation ne dépasse pas les limites fixées par l'arrêté ministériel en SO₂ (300 mg/Nm³) et que le rendement du traitement d'épuration de l'installation est tout à fait satisfaisant quant aux rejets de SO₂.

Durant ces deux jours de mesures, nous avons observé que cette installation ne dépassait pas les limites fixées en SO₂ par l'arrêté ministériel du 25 janvier 1991. Cette installation a un bon rendement d'épuration concernant le SO₂ (plus de 80 %). De plus, nous avons observé que les émissions horaires en NO et CO étaient peu élevées, en général, et qu'il n'y avait pas beaucoup de fluctuations des rejets dans le temps.

III. Campagne de mesures dans une UIOM sans récupération d'énergie

1. Objectifs de la campagne

Cette campagne a été entreprise par notre équipe en 1993 (DEVYNCK P, 1993) et nous avons repris et retranscrit les résultats en 1995. Le but de cette campagne était de mesurer les émissions horaires d'une UIOM pour alimenter la banque de données d'émissions.

2. Présentation d'une l'UIOM sans récupération d'énergie

Cette usine d'incinération d'ordures ménagères peut brûler environ 92 400 tonnes de déchets ménagers par an ainsi que des Déchets Industriels Banals (DIB). Elle couvre 18 communes (soit 210 000 habitants) parmi lesquelles quelques municipalités ont instauré le TRISELEC (ni verres, ni métaux, ni papiers). Ce TRISELEC limite le PCI des déchets et donc évite d'avoir de trop grosses pointes de températures et de polluants.

Cette UIOM est constituée de deux parties. La première est l'unité 1, construite en 1971, qui est équipée de deux fours de 4 t/h et la seconde, l'unité 2 équipée d'un seul four de 5 t/h construite en 1975. Chaque four est constitué de deux brûleurs alimentés en fuel domestique qui ne fonctionnent qu'environ deux heures par an lorsqu'un réallumage s'avère nécessaire. La combustion des déchets est une auto-combustion. Le temps de séjour

des déchets, fixé à deux secondes à plus de 750 °C, n'est pas respecté et il n'y a pas d'homogénéisation des déchets à l'intérieur du four pendant la combustion.

De plus, cette usine n'effectue pas de récupération d'énergie en dehors du réchauffage de l'air comburant et ne comprend pas d'extraction distincte des fines de dépoussiérage qui sont collectées avec les mâchefers. En revanche, il existe un traitement des fumées par électrofiltres après leur refroidissement par pulvérisation d'eau.

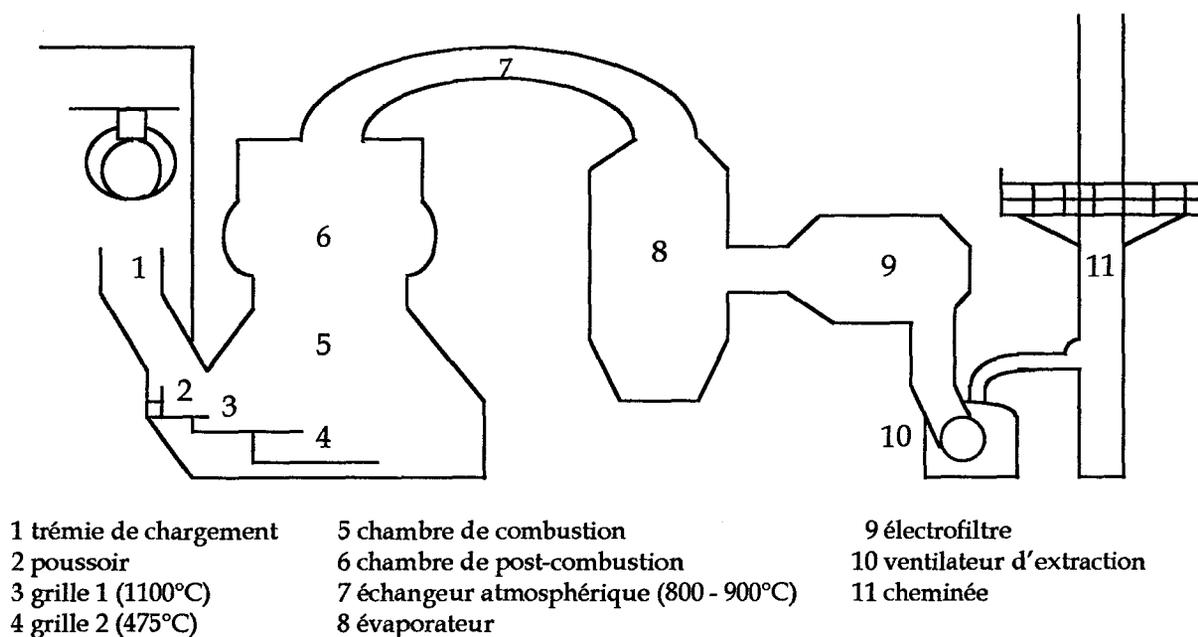


Figure III-E-4 : Schéma simplifié d'une UIOM sans récupération d'énergie

3. Mesures effectuées

Des mesures ont été réalisées dans chaque unité durant une journée. Le point de prélèvement se trouvait sur la conduite d'extraction des fumées. Les concentrations d'humidité ont été calculées au cours du temps sur l'unité 2 de l'usine grâce à un appareil qui était, à l'époque, présent dans le laboratoire mobile. De plus, il faut signaler que l'appareil permettant la quantification des hydrocarbures méthaniques et non méthaniques n'était pas encore installé.

4. Résultats

a. Température des fumées, pression, humidité et débit

Le tableau 9 présente les résultats obtenus pour les deux unités d'incinération de l'usine.

	Temp. des fumées	Pression	Humidité
Unité 1	310 °C	101 185 Pa	8 % V/V
Unité 2	165 °C	-	7,85 % V/V

Tableau III-E-9 : Température, pression, humidité et débit des unités 1 et 2

Les mesures de pression n'ont pas été réalisées sur l'unité 2 de l'incinération, cependant nos résultats sont en parfait accord avec ceux relevés par l'organisme mandaté par la DRIRE pour effectuer des contrôles. Les mesures de débit sont consignées dans l'annexe confidentielle.

(...)

b. Concentrations des différentes molécules analysées

Nous présentons dans les tableaux 10 et 11 les concentrations moyennées sur heure des unités 1 et 2 de l'usine d'incinération.

Unité 1	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)
9 h - 10 h	81	18	103	4,11	16,99
10 h - 11 h	79	39	177	4,21	16,87
11 h - 12 h	81	37	78	4,44	16,57
12 h - 13 h	64	34	217	2,81	18,62
13 h - 14 h	72	36	182	3,99	17,14
14 h - 15 h	87	44	69	5,51	15,24

Tableau III-E-10 : Concentrations moyennées sur une heure des rejets de l'unité 1

Unité 2	SO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	CO (ppmV)	CO ₂ (% V/V)	O ₂ (% V/V)	H ₂ O (% V/V)
8 h - 9 h	84	38	21	5,24	15,22	8,00
9 h - 10 h	90	39	18	6,05	14,20	8,90
10 h - 11 h	73	35	16	4,26	16,44	7,68
11 h - 12 h	80	33	120	4,71	15,88	7,40
12 h - 13 h	89	34	25	5,36	15,07	8,48
13 h - 14 h	88	35	32	5,42	14,99	8,16
14 h - 15 h	82	32	71	4,75	15,84	8,30
15 h - 16 h	82	30	169	4,84	15,72	7,54
16 h - 17 h	79	35	215	4,20	16,52	7,87
17 h - 18 h	85	34	224	4,51	16,13	6,18

Tableau III-E-11 : Concentrations moyennées sur une heure des rejets de l'unité 2

Les figures 5 et 6 représentent les mesures de concentrations en fonction du temps des espèces analysées pour chaque unité.

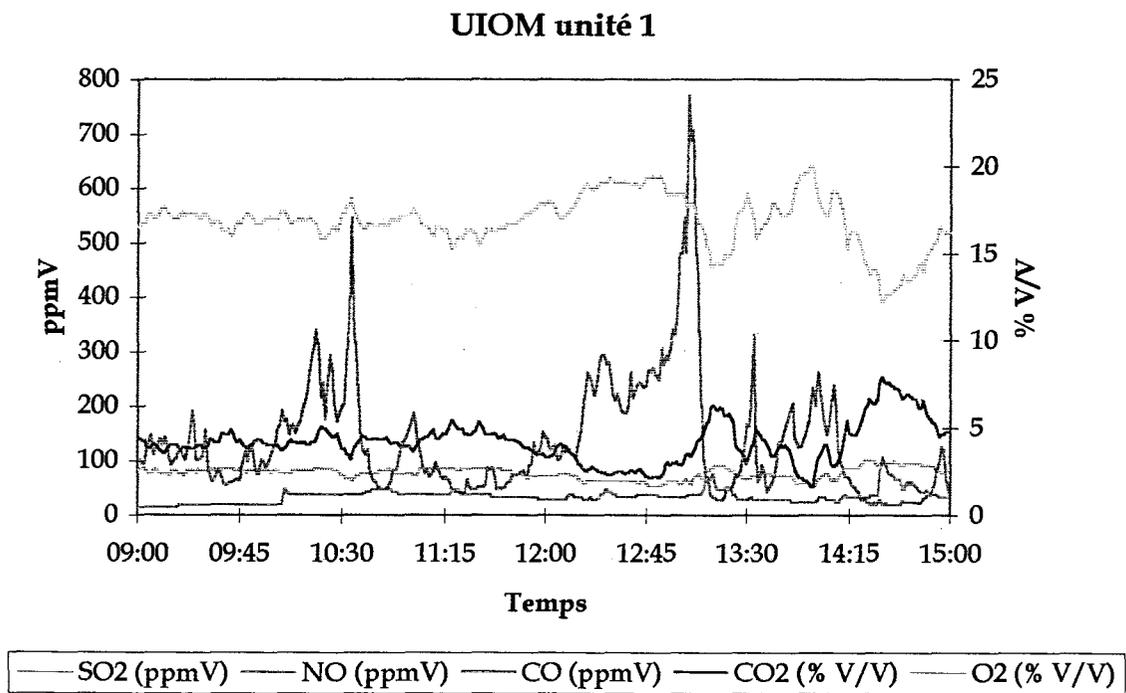


Figure III-E-5 : Mesures des espèces en fonction du temps à la sortie de l'unité 1

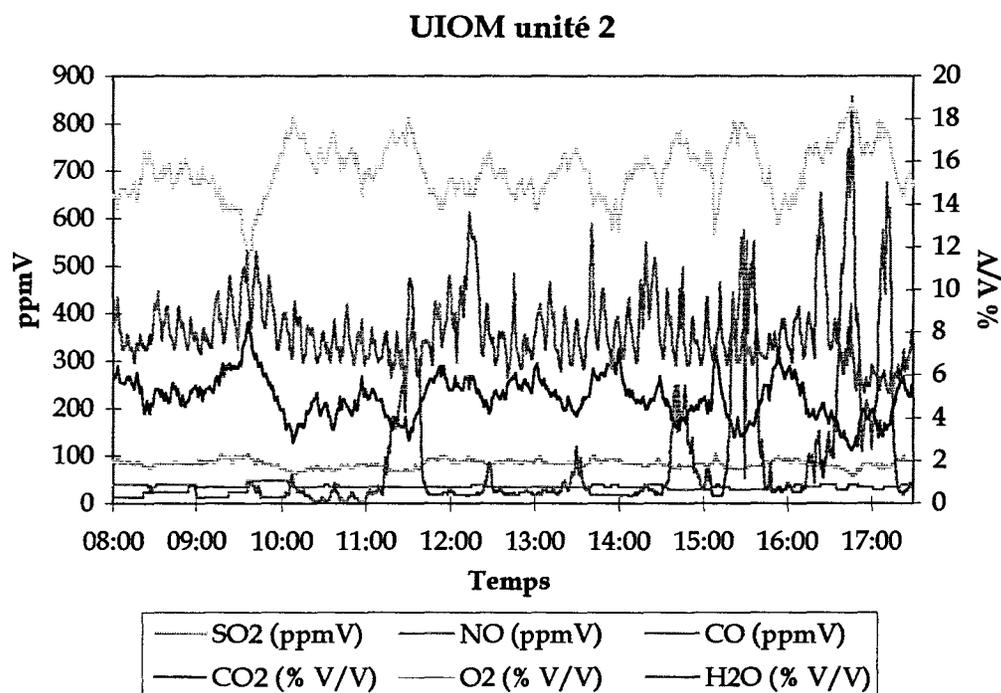


Figure III-E-6 : Mesures des espèces en fonction du temps à la sortie de l'unité 2

Nous pouvons remarquer que les concentrations moyennées sur une heure sont très fluctuantes. Elles dépendent beaucoup de la composition des déchets incinérés étant donné qu'il n'y a pas de traitement des gaz hormis un dépoussiérage.

c. Emissions en kg/h de SO₂, NO et CO

Les émissions massiques horaires des deux unités d'incinération sont présentées dans les tableaux 12 et 13. Ces tableaux figurent dans l'annexe confidentielle.

Nous remarquons, comme pour les moyennes des concentrations, que les émissions sont très variables au cours du temps.

5. Conclusion

Nous avons remarqué que les émissions de cette UIOM étaient très fluctuantes au cours du temps. Ces fluctuations sont dues à la composition très variée des déchets ainsi qu'à l'absence de traitement des fumées. De ce fait, nous ne pouvons envisager une modélisation de ces émissions car elles varient suivant les saisons et même suivant les jours de la semaine.

IV. Comparaison des deux UIOM

Dans l'UIOM sans traitement de fumées, le débit de fumées par tonne de déchets brûlés est quasiment identiques à celui de l'UIOM munie d'un traitement de fumées (...). De plus, nous avons remarqué que les émissions de l'UIOM munie d'un traitement de fumées étaient assez constantes à l'exception de quelques pointes de CO et de COV, tandis que celles de l'UIOM sans traitement de fumées étaient très variables. Ceci peut s'expliquer par le fait que le lait de chaux et la régulation de température de l'UIOM munie de traitement de fumées atténuent les variations des émissions dues à l'inhomogénéité de la composition des déchets. Nous pourrions donc tenter de modéliser les UIOM avec traitement de fumées alors qu'il est assez utopique de l'envisager pour les UIOM non munies de ce traitement. Les concentrations de SO₂ en sortie de cheminée sont de 80 ppmV environ dans l'UIOM non munie d'un traitement de fumées tandis qu'elles sont de l'ordre de 6 ppmV dans l'UIOM munie d'un traitement de fumées. De plus, les émissions de SO₂ sortant de l'UIOM munie d'un traitement de fumées sont beaucoup plus constantes dans le temps, ce qui n'est pas du tout le cas pour l'autre UIOM (fluctuation de 64 à 90 ppmV). Ceci est dû au traitement même des fumées qui donne un rendement supérieur à 80 %. Ainsi le traitement de fumées par voie semi-humide régule les émissions de SO₂ tout en les réduisant de manière très significative.

F. Approche simplifiée des mécanismes de formation du monoxyde d'azote

I. Introduction

Les études sur la formation du monoxyde d'azote font l'objet de nombreuses recherches du fait de son implication importante dans la pollution atmosphérique (pluies acides, smog photochimique, ...) et de ses effets sur les hommes et l'environnement.

Sa formation est très complexe et varie suivant plusieurs paramètres dont la nature du combustible (fuel, gaz naturel, charbon, ...) qui possède des teneurs en éléments simples (C, H, N, O, S, ...) et la température du milieu dans lequel le NO est formé. Bien entendu ce ne sont pas les seuls facteurs, il en existe d'autres qui sont tout aussi importants comme les concentrations en oxygène (milieu réducteur ou oxydant) et en azote (taux de dilution) présentes dans la chambre de combustion, le dimensionnement du brûleur et de la chambre de combustion, etc.

Les explications concernant les mécanismes décrits dans ce paragraphe proviennent des publications de MM DE SOETE GG (1989), BOWMAN CT (1992) et MARTIN G (1993).

II. Mécanismes de formation du monoxyde d'azote

L'atome d'azote présent dans le NO peut avoir deux sources différentes :

- l'azote moléculaire provenant de l'air supportant la combustion (N_2),
- l'azote atomique présent dans des groupements hétéroatomiques constituant le combustible (NX).

Dans une flamme, il existe deux zones dans lesquelles se créent des radicaux de natures différentes. Ces deux zones sont :

- la zone d'oxydation ou front de flamme dans laquelle se trouvent essentiellement des radicaux hydrocarbonés CX du type CH^* , CH_2^* , CH_3^* , ... qui sont des fragments d'hydrocarbures, ainsi que quelques radicaux libres oxygénés,
- la zone de post combustion ou zone des produits de combustion (plus chaude que la précédente) dans laquelle se trouvent en majorité des radicaux libres oxygénés (O^* , OH^* , ...).

De ce fait, comme nous avons deux sources d'azote et deux zones réactionnelles, nous pouvons envisager quatre voies possibles pour la formation de NO. Or, dans la réalité, seules trois combinaisons correspondent à un mécanisme spécifique de formation de NO car l'azote du combustible disparaît totalement dans la zone du front de flamme. Ces trois mécanismes sont (figure 1) :

- le NO thermique,
- le NO combustible ou fuel NO,
- le prompt NO ou NO précoce.

Il existe des interconnexions chimiques entre ces trois mécanismes, cependant, du fait de leurs conditions cinétiques propres (température, composition du mélange réactif, situations au sein d'une flamme, ...), ils sont considérés comme indépendants.

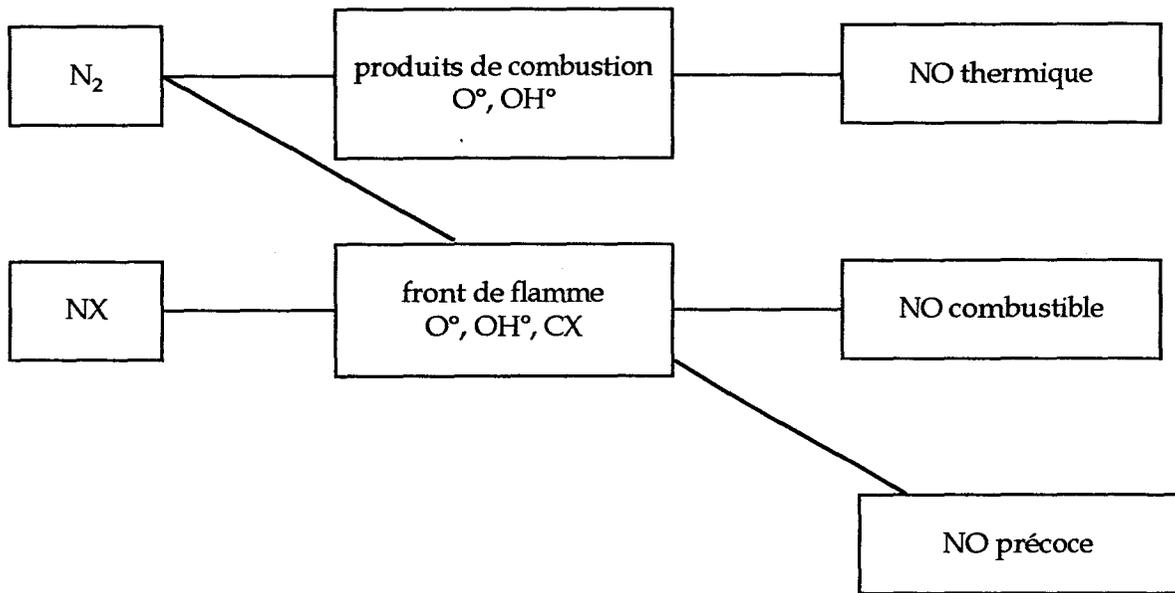
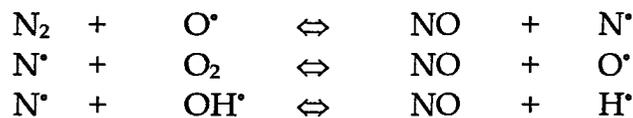


Figure III-F-1 : Mécanismes de formation du NO

1. Mécanisme du NO thermique

Il est décrit par le mécanisme chimique simplifié de ZELDOVICH YaB (1946) auquel FENIMORE CP *et al.* (1971) ont rajouté la dernière réaction :



Le NO thermique est dû à la conversion de l'azote moléculaire en présence d'oxygène atomique à une température supérieure à 1 500 °C dans la zone où se trouvent les produits de combustion chauds. Cette température fournit l'énergie nécessaire à la rupture de la triple liaison de la molécule d'azote (énergie de liaison égale à 950 kJ/mol). La vitesse de formation du NO dépend ainsi de la température et de la concentration en oxygène atomique qui doit être plus élevée que celle du NO pour favoriser sa formation.

2. Mécanisme du NO précoce

Ce mécanisme est fondé sur la présence de radicaux hydrocarbonés CX dans le front de flamme. Il est décrit par le mécanisme proposé par FENIMORE CP *et al.* (1971) complété par celui de IVERACH D *et al.* (1973) :



La triple liaison de la molécule d'azote est rompue par des radicaux carbonés pour former HCN, CN[•] et N[•] qui vont conduire à la formation de NO suivant le mécanisme décrit figure 2.

Cependant, la durée des réactions, qui sont à l'origine de ces molécules, est limitée par le temps de séjour des produits dans le front de flamme. C'est pourquoi la formation du NO précoce est, la plupart du temps, négligeable dans les flammes industrielles classiques (MARTIN G, 1993) et il ne prend de l'importance que dans les flammes très riches.

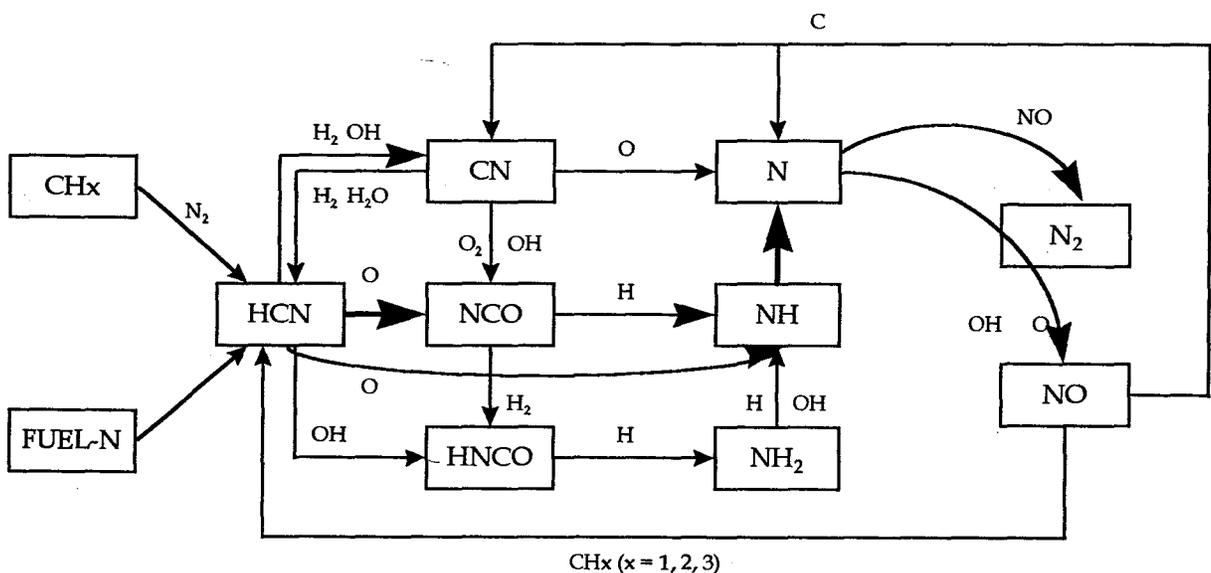


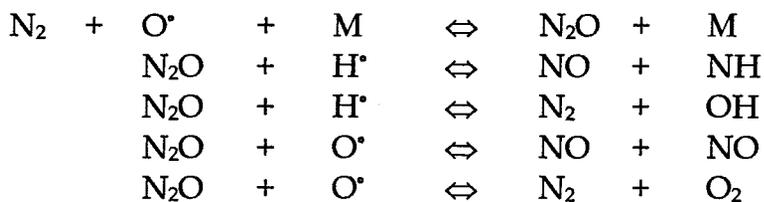
Figure III-F-2 : Mécanisme de formation du NO combustible et du prompt NO à partir de HCN (BOWMAN CT, 1992)

3. Mécanisme du NO combustible

Plusieurs centaines de réactions participent à la formation du NO combustible. Elles font intervenir la chimie de l'azote et celle de l'oxydation des hydrocarbures. Lors de la pyrolyse des combustibles, des groupements organiques azotés (NX) se libèrent dans la phase gazeuse, emportant l'azote constituant le combustible. Ces groupements organiques azotés primaires appartiennent au groupe des cyanures (principalement HCN) mais aussi des amines (principalement NH₃). Ces groupements vont conduire, soit à la formation de NO sous l'effet oxydant des radicaux O[•], OH[•], HO₂[•], soit à la formation de l'azote moléculaire sous l'action réductrice des radicaux hydrocarbonés (figure 2). De ce fait, le facteur qui régit le plus la formation du NO par le mécanisme du NO combustible est la richesse du milieu réactionnel ainsi que la concentration initiale NX d'azote contenue dans le combustible. Ce mécanisme se déroule dans la zone d'oxydation de la flamme. La température a une faible influence sur le rendement du NO combustible. De plus, la vitesse de formation du NO combustible est incomparablement plus rapide que celle du NO thermique (DE SOETE GG, 1989).

4. Mécanisme du N₂O intermédiaire

Lorsque le combustible ne contient pas d'azote, la formation de NO peut se produire en passant par l'intermédiaire du N₂O (protoxyde d'azote). Ce mécanisme a été découvert par WOLFRUM J (1972) et MALTE PC *et al.* (1974) :



Ce mécanisme est sensible à la quantité d'oxygène atomique présent dans le milieu réactionnel. Le N₂O est un intermédiaire important dans la formation du NO dans le cas d'une flamme pauvre à basse température. Il disparaît en présence de radicaux H[•] lorsque ceux-ci sont en nombre suffisant. Cependant, une incertitude persiste sur ce mécanisme et concerne le chemin réactionnel que suit ensuite le protoxyde d'azote une fois formé. Il peut favoriser soit la formation de l'azote moléculaire, soit conduire à celle du monoxyde d'azote.

Ce mécanisme se combine toutefois avec celui du NO thermique. En effet, l'accroissement d'un excès d'air entraîne une diminution de la température et conduit à la production de N_2O intermédiaire. Or nous savons que la production de NO thermique est prépondérante lorsque le temps de réaction est supérieur à plusieurs centaines de millisecondes et augmente avec un excès d'air et avec la température. C'est pourquoi ces deux effets se combinent dans le cas d'un combustible exempt de molécules azotées.

Nous ne nous intéresserons qu'à la formation de NO dans les procédés industriels, aussi nous n'évoquerons pas les mécanismes de consommation du NO, même si ceux-ci existent dans ces procédés.

III. Tentative d'analyse des mécanismes de formation du monoxyde d'azote mis en jeu dans les procédés de fabrication rencontrés lors de nos campagnes de mesures

Nous allons tenter de corrélérer de façon très simple l'origine de la formation du NO avec la procédure de fabrication. Bien entendu, ceci n'est qu'une approche qui mériterait d'être envisagée de façon plus approfondie.

1. Fabrication de boîtes métalliques

a. Les chaudières

Nous avons observé sur les courbes de concentrations des rejets des chaudières du Front End des pics de concentration en NO. Ces pics apparaissent simultanément avec ceux de CO et de CO_2 et sont à mettre en relation avec l'allumage des brûleurs des chaudières. En effet, les chaudières, alimentées au gaz naturel, servent à maintenir constante la température de l'eau qui est utilisée pour laver les boîtes métalliques. Elles régulent cette température en s'allumant et s'éteignant en fonction de la consigne donnée. L'allumage est caractérisé par une augmentation des concentrations en CO, CO_2 , SO_2 et NO. Ceci s'explique par le fait que le brûleur reçoit, pour s'allumer, une quantité importante de gaz naturel. Il y a donc une brusque élévation de température et un mélange plus riche en gaz naturel qui influent sur la formation de ces molécules. En ce qui concerne la formation du NO, comme le gaz naturel ne contient pas de molécules azotées, nous pouvons exclure le mécanisme du NO combustible. Cependant, bien que nous soyons à haute teneur en oxygène lors de la période de régulation, nous ne pouvons pas exclure la formation du NO par le mécanisme du NO

précoce. En effet, lors de l'allumage de la chaudière, nous sommes en milieu riche ce qui favoriserait la formation du NO par le mécanisme du NO précoce. En régime de régulation, sa formation pourrait provenir soit du mécanisme du NO thermique, soit du N_2O intermédiaire. Or, en ce qui concerne le mécanisme du NO thermique, nous avons indiqué qu'il se produisait à haute température, ce qui ne semble pas être le cas des chaudières (température supposée inférieure à 1 500 °C). C'est pourquoi nous supposons que la formation du NO issu des chaudières en période de régulation est due majoritairement au mécanisme du N_2O intermédiaire.

b. Les fours sécheurs

Ils servent à sécher les boîtes métalliques qui viennent d'être formées et lavées dans la partie Front End de l'usine. Ils utilisent du gaz naturel comme combustible et n'ont pas de cycle de régulation. De la même façon, comme il n'y a pas de molécules azotées dans le gaz naturel, nous pouvons supposer que la production du NO est issue soit du NO précoce, soit du NO thermique, soit du mécanisme intermédiaire N_2O . Or, MARTIN G (1993) rappelle que les réactions engendrées par l'azote moléculaire et des radicaux hydrocarbonés sont peu probables dans des flammes industrielles. En effet, le temps de séjour des produits du front de flamme doit être très court et les gaz de combustion doivent être riches, ce qui n'est pas le cas dans les flammes industrielles. C'est pourquoi l'hypothèse que nous retenons est que la majorité du NO formé dans les brûleurs des fours sécheurs peut provenir du mécanisme du N_2O intermédiaire, même si nous ne connaissons pas exactement la température des brûleurs (température présumée inférieure à 1 500 °C).

c. L'incinérateur

Dans ce cas nous pouvons supposer toutes les éventualités car nous n'avons aucune donnée sur la nature des gaz brûlés provenant des 200 points de captation se trouvant à l'intérieur de l'usine ainsi que sur la température exacte des céramiques. Cependant nous pouvons exclure celui du NO précoce puisqu'il se produit en atmosphère pauvre en oxygène ce qui n'est pas le cas de cet incinérateur car le taux d'oxygène est égale à presque 20 %.

2. Usine sidérurgique

a. L'agglomération

La pyrolyse du mélange de minerai de fer, de castine et de combustible qui se produit à l'agglomération s'effectue à une température supérieure à celle du "gâteau" formé qui est à plus de 1 000 °C. Cette pyrolyse est accomplie avec un temps de séjour relativement long pendant lequel les fumées sont exposées à cette température. C'est pourquoi, nous pourrions admettre qu'une majorité de NO est formée selon le mécanisme du NO thermique, même si nous savons que le minerai de fer et le combustible contiennent des molécules azotées. Cependant, comme pour l'incinérateur de l'usine de fabrication de boîtes métalliques, nous n'excluons pas les autres mécanismes de formation.

b. La cokerie

Les gaz utilisés comme combustible pour le chauffage des batteries de fours sont exempts de molécules azotées, hormis l'azote moléculaire libre (cf. tableau III-C-11). Par conséquent, le mécanisme du NO combustible n'est pas à envisager. De plus, comme le temps de séjour des gaz dans l'enceinte de chauffage est assez long, nous pourrions également négliger le mécanisme du NO précoce. En outre, nous avons une température du coke supérieure à 1 200 °C, ce qui implique que la température présente à l'intérieur de la chambre de chauffage lui est supérieure. Ceci est en faveur de l'hypothèse du mécanisme du NO thermique pour la formation du NO dans les rejets gazeux des batteries de fours. Bien entendu, comme ce mécanisme crée des radicaux N[•] et O[•] qui peuvent engendrer la formation du NO par les mécanismes du NO précoce et du N₂O intermédiaire, nous ne les excluons pas de ce procédé de fabrication.

c. L'aciérie

Nous avons constaté que dans l'unité de désulfuration les réactions se déroulent aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Or ces réactions interagissent et s'opposent dans la formation du NO. Cependant, étant donné que l'étape de désulfuration s'effectue en excès d'air, il est logique de ne pas prendre en considération le mécanisme du NO précoce. De plus, comme la fonte n'est censée contenir que très peu de molécules azotées, nous pouvons envisager que la production du NO est issue majoritairement du mécanisme du NO thermique puisque la température de la fonte avoisine les 1 500 °C.

3. Cimenterie

Dans une cimenterie, la teneur en NO est le paramètre le plus représentatif, dans le temps, du degré de « cuisson » qui s'effectue dans le four (DEHEUL A, 1984). En effet, c'est le seul facteur qui peut prévenir suffisamment tôt une baisse de température dans le four, ce qui aurait des conséquences sur la formation du clinker. Ce NO serait formé selon le mécanisme du NO thermique ainsi que de celui du NO combustible. En effet, l'excès d'air à l'intérieur du four favorise l'apparition du mécanisme du NO combustible, ce qui entraîne une diminution de la température et donc limite l'apparition du NO thermique. C'est donc grâce aux fluctuations des concentrations en NO que les modifications de l'environnement de la zone du four peuvent être perceptibles, en particulier la variation du taux d'oxygène. En effet, lors d'un excès d'oxygène, les concentrations en NO augmentent. Elles sont dues principalement à l'apparition du NO combustible qui est supérieur à la diminution du NO thermique. Ces deux mécanismes sont donc présents et s'opposent dans la formation du NO d'un four de cimenterie.

4. Conclusion

Nous avons tenté d'analyser la formation de NO dans les diverses procédures de fabrication que nous avons rencontrées même si nous n'avions pas toutes les données nécessaires. Cependant, ce type d'approche peut permettre d'envisager un moyen de réduire les émissions du monoxyde d'azote et déjà plusieurs études ont été effectuées sur des cas très précis (AUBRY P *et al.*, 1983 - RUSSEL SH *et al.*, 1985 - XELLER H, 1987 - KLEIN G, 1995 - ...). En effet, chaque installation a sa particularité (caractéristiques thermiques, aérodynamiques, ...), c'est pourquoi il faut souvent s'attacher à un seul site et vérifier les résultats obtenus par des mesures in situ.

G. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté cinq sites industriels dans lesquels nous avons réalisé des quantifications d'émissions gazeuses et nous exposons les résultats de mesures que nous rapprochons des étapes de procédures de fabrication. Ces résultats de mesures constituent alors notre banque de données d'émissions.

Concernant la fabrique de boîtes métalliques et l'usine sidérurgique, nous avons tenté d'estimer les émissions respectivement en fonction de la production journalière de la fabrique de boîtes métalliques et des cycles de production de l'usine sidérurgique. Ainsi, pour un jour donné, connaissant la production de chacun de ces sites, nous pouvons obtenir des valeurs d'émissions représentatives. De plus, le fait d'avoir réalisé une corrélation entre les émissions gazeuses et les étapes de fabrication d'un process permettra de réaliser la modélisation d'un procédé de fabrication. Ainsi, cela évitera d'organiser d'autres campagnes de mesures dans des installations de même type. En effet, ces campagnes sont lourdes à préparer et à mettre en œuvre. Une mauvaise météorologie, un manque de personnel, ou un événement inattendu (panne d'appareils, trappe de prélèvement hors norme ou inaccessible, panne électrique, ...) peuvent rendre le travail particulièrement astreignant et pénible, et malheureusement inefficace. Il faut également ajouter à cela l'entretien et le nettoyage du laboratoire mobile qui peuvent prendre plusieurs semaines. C'est pourquoi, peu d'études de ce genre sont réalisées et il est souhaitable de modéliser les émissions des sites industriels en fonction de leur process.

Dans ce chapitre, nous avons également étudié l'impact des Résidus de Broyage Automobile (RBA) utilisés comme combustible d'appoint sur les émissions gazeuses dans une cimenterie. Cette étude commanditée par l'ADEME, la Société GALOO et la Société RENAULT a permis de connaître de façon précise les quantités de sciures et de RBA nécessaires pour obtenir des rejets de SO₂ inférieurs aux limites fixées par l'Arrêté Préfectoral, même si les quantités de NO_x émises sont loin d'être négligeables. Ainsi, grâce à leur haut pouvoir calorifique, nous avons montré que les RBA peuvent être utilisés dans une cimenterie, ce qui leur permet d'être valorisé.

De plus, nous avons pu comparer deux Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM) dont l'une est munie d'un équipement permettant de récupérer de l'énergie et de traiter les effluents gazeux par un procédé semi-humide. Ainsi, nous avons pu constater que dans l'UIOM non munie d'un traitement de fumées les émissions gazeuses sont très fluctuantes car elles dépendent directement de la nature des réactifs initiaux, c'est-à-dire des ordures ménagères. En revanche, dans l'UIOM équipée d'un traitement de fumées les émissions sont beaucoup plus stables grâce à la régulation de température et au traitement des effluents gazeux par procédé semi-humide. Nous avons également observé que les émissions gazeuses en oxydes d'azote et en dioxyde de soufre issues de l'UIOM munie d'un traitement d'effluents sont très nettement inférieures à celles de l'UIOM sans traitement de fumées alors que leurs débits sont quasiment identiques. Nous apportons ainsi des arguments en faveur de l'équipement des UIOM par un procédé d'épuration.

Enfin, nous avons tenté d'expliquer les mécanismes de formation des oxydes d'azote pouvant intervenir dans les étapes de procédures de fabrication industrielles.

En conclusion, les résultats décrits dans ce chapitre constituent une banque de données d'émissions en vue d'une modélisation et sont facilement adaptables à un jour donné en connaissant la production ou le nombre de cycles réalisés. De plus, ils pourront servir à la construction d'une base de données nécessaires pour modéliser une procédure de fabrication. Nous avons également étudié l'utilisation des RBA dans une cimenterie. De plus, nous avons réalisé une étude comparative entre deux UIOM.

CHAPITRE IV

MODELISATION D'UN PANACHE REACTIF INDUSTRIEL

A. Introduction

Dans ce chapitre, nous effectuerons une modélisation du devenir des polluants émis par l'usine sidérurgique décrite au Chapitre III dans quatre cas académiques. Plusieurs études ont déjà été réalisées en utilisant différents modèles de conceptions voisines pour des cas bien précis (TYMEN G et al., 1990 - VILA GUERAU DE ARELLANO J et al., 1990 - VEILLEROT M, 1996 - ...).

Notre modélisation sera réalisée avec le Reactive Plume Model (RPM IV) de l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats Unis (US-EPA) est une représentation de l'utilisation des résultats que peut fournir un modèle de simulation troposphérique. Il existe plusieurs modèles de simulation troposphérique, cependant le RPM IV a été choisi car il possède une interface avec le modèle UAM IV (Urban Airshed Model) utilisé par un membre de notre équipe. Le modèle UAM IV sert à modéliser les variations de concentrations de polluants d'une région donnée en fonction des émissions des sources fixes et mobiles. Il est aussi plus spécifiquement employé dans le cadre de l'étude de la formation de smog photochimique.

Le RPM IV permet de calculer la dispersion d'un panache sur une trajectoire donnée. Le panache est découpé en plusieurs cellules (figure 1) dont la taille et la concentration totale en polluants varient en fonction du temps. En effet, le modèle calcule le devenir et la transformation des polluants à l'intérieur de chacune des cellules sur la trajectoire définie. De plus, il calcule également les variations des concentrations de la pollution ambiante (ou pollution de fond).

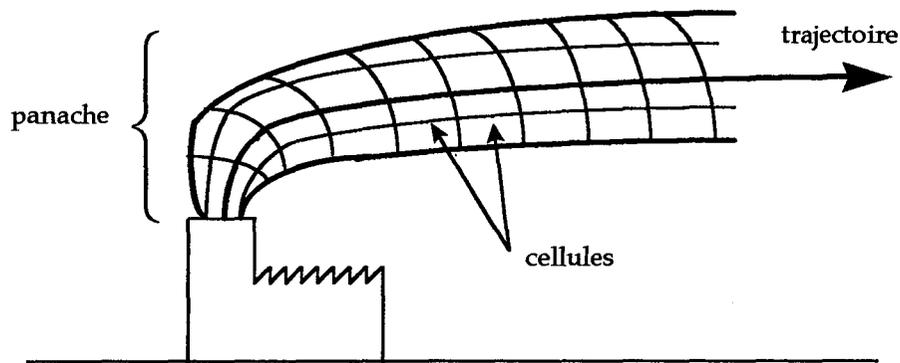


Figure IV-1 : Découpage du panache en cellules

Il tient compte des données d'entrées suivantes :

- les facteurs météorologiques (vitesse du vent, température, hauteur de mélange, ...),
- le mécanisme chimique,
- la pollution de fond, c'est-à-dire les concentrations ambiantes de différents polluants qui interviennent dans le mécanisme chimique,
- les sources d'émissions (rejets, hauteur et diamètre de cheminée, ...),
- l'expansion du panache.

C'est grâce à ce type d'étude qu'il est possible d'obtenir, par modélisation, des résultats fiables qui peuvent être comparés à des mesures de terrain. C'est également par ce procédé qu'est vérifiée la validité des modèles qui servent ensuite à des études de scénarios pour tenter de diminuer la pollution atmosphérique.

Cependant, cette étude, bien que nos données d'entrées d'émissions soient très précises, les informations portant sur les facteurs météorologiques nous manquent. En effet, à ce jour, nous n'avons malheureusement pas réalisé de campagnes de mesures environnementales. C'est pourquoi, compte tenu de l'absence de ces paramètres nécessaires à l'obtention de résultats fiables et représentatifs, nous avons assimilé toutes les sources d'émissions de l'usine sidérurgique à une seule et unique source, même si le modèle peut prendre en compte l'impact des émissions de plusieurs sources fixes plus ou moins proches.

Cependant, si tous nos paramètres d'entrées avaient été réels et précis, nous aurions pu obtenir alors des résultats fiables qui auraient pu être comparés à des mesures de terrain.

B. Facteurs météorologiques

I. Structure de l'atmosphère

L'atmosphère est divisée en quatre régions définies selon la variation de la température avec l'altitude (figure 2).

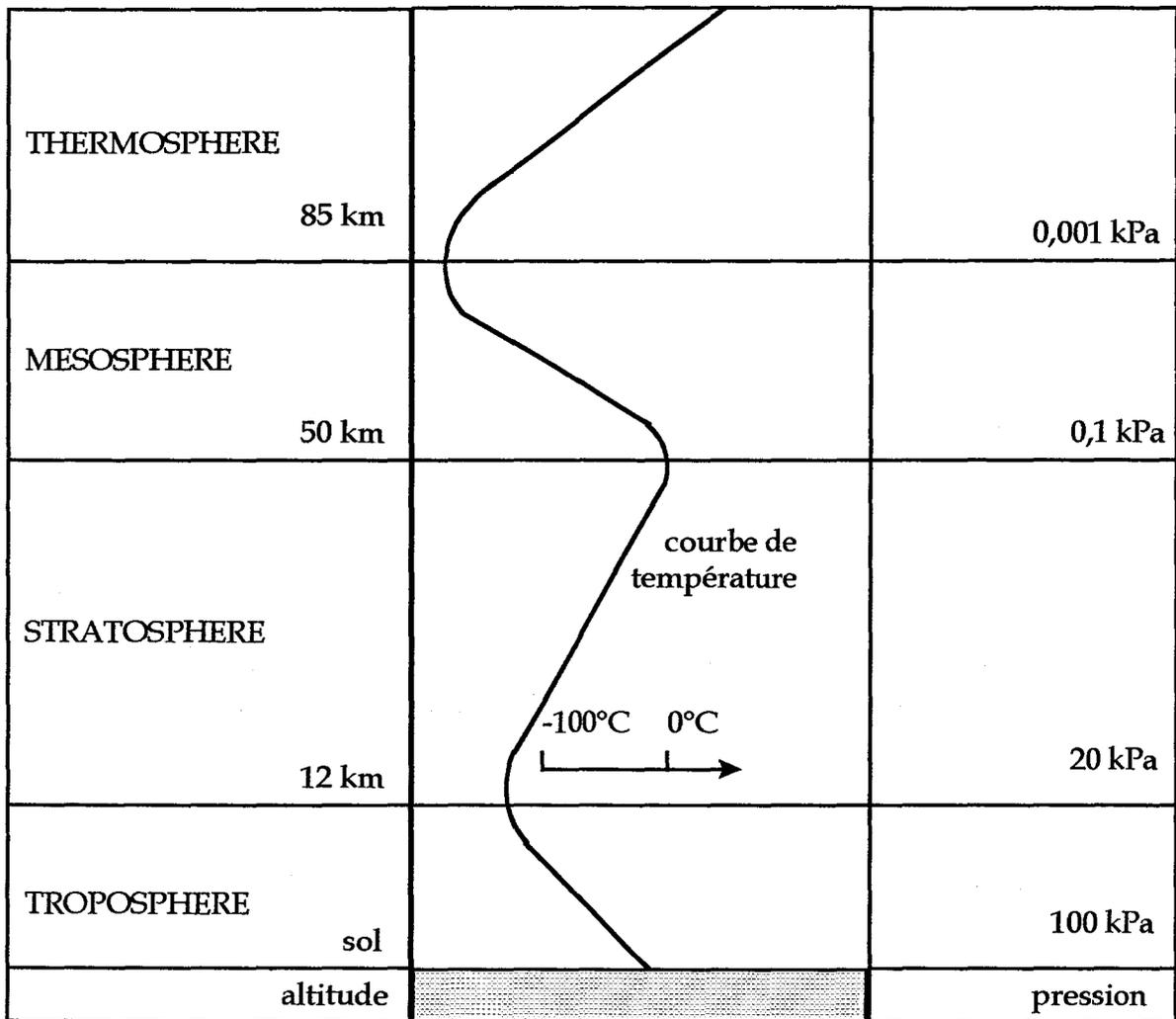


Figure IV-2 : Structure de l'atmosphère

- **la troposphère** : située entre le sol et une altitude d'environ 12 km, c'est la région dans laquelle nous vivons et où la température décroît avec l'altitude. Elle est chauffée par le sol qui absorbe et renvoie le rayonnement visible et infrarouge. Elle est plus épaisse à l'équateur (~ 16 km) qu'aux pôles (~ 8 km). C'est une zone convectivement instable,

- **la stratosphère** : s'étend jusqu'à environ 50 km d'altitude. Dans cette région, la température moyenne augmente avec l'altitude. En effet, le réchauffement de cette zone est dû à l'absorption des ultraviolets solaires par l'ozone qui atteint ici sa concentration maximale : « couche d'ozone »,

- **la mésosphère** : l'épaisseur de cette région est d'environ 35 km. La température décroît à nouveau avec l'altitude,

- **l'ionosphère ou thermosphère** : région qui s'étend jusqu'à environ 600 km d'altitude. La température augmente fortement avec l'altitude en raison de dégagements de chaleur dus à des processus d'ionisation.

Dans toutes ces régions, la pression décroît de façon sensiblement exponentielle avec l'altitude.

Dans cette étude de modélisation, nous nous placerons toujours dans la troposphère qui est la région dans laquelle nous vivons et où s'effectue le mélange des gaz issus des activités humaines.

II. La hauteur de mélange

La dilution des gaz dans l'atmosphère est essentielle car elle permet de comprendre où et comment vont se faire le transport et la transformation des polluants primaires et secondaires. La vitesse de dilution des polluants est liée à la hauteur de mélange et aux champs de vent. Elle est définie par le sommet de la couche d'air qui est en contact avec le sol et dans laquelle le mélange des gaz se réalise grâce aux turbulences mécaniques et thermiques. Cette hauteur est souvent déterminée par la première inversion thermique de température en fonction de l'altitude (figure 3).

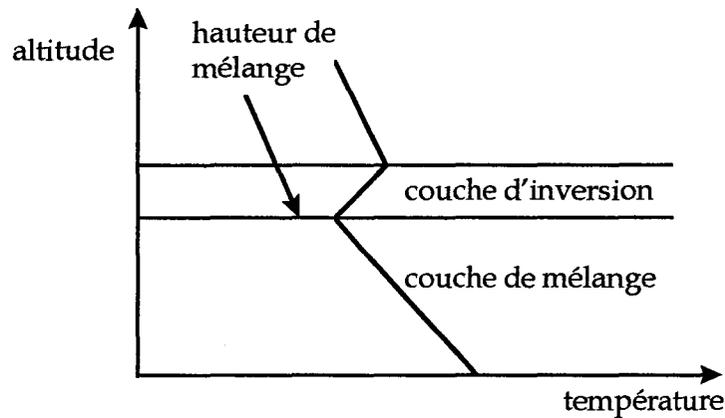


Figure IV-3 : Définition de la première couche d'inversion de température

En effet, la température de l'air décroît avec l'altitude, d'environ $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ par kilomètre : dans la troposphère l'air chaud en contact avec la surface terrestre s'élève pour être remplacé par de l'air plus froid provenant de l'altitude. Puis il y a augmentation de la température avec l'altitude. Ce phénomène est appelé **inversion thermique**.

La hauteur maximale de la couche de mélange diurne se situe entre 1 et 2 km. Au-dessus de cette couche se trouve la couche d'inversion dans laquelle la température de l'air augmente avec l'altitude, avant de changer à nouveau. Cette couche d'inversion agit comme un "bouclier thermique" qui empêche la dispersion des polluants en altitude. Sous le réchauffement de la terre par le soleil, la hauteur de mélange varie au cours de la journée et entraîne une variation de la dilution non négligeable qui a des conséquences sur la concentration des polluants.

III. Notion de stabilité

La troposphère est considérée comme un système thermodynamique dans lequel un échange de chaleur ne peut se faire qu'avec une vitesse suffisamment rapide pour égaliser toutes les températures (théorie dite de la parcelle adiabatique). De ce fait, il est admis que tout déplacement vertical suit un processus adiabatique où il y a décroissance de la température avec l'altitude (7° C/km). Ce gradient de température est appelé **gradient adiabatique sec**.

En réalité, il n'y a pas toujours d'adiabatisme et trois cas théoriques sont définis :

- **l'indifférence** : les conditions de l'adiabatisme sont réalisées. Il y a une décroissance de la température de 7 °C /km lorsque l'altitude augmente. Le gradient adiabatique du milieu suit le gradient adiabatique sec. Un panache de fumée issu d'une cheminée aura une forme conique et la concentration des polluants à l'intérieur de ce panache sera la même dans toutes les directions à partir du centre d'émission et va décroître régulièrement en s'éloignant de ce centre (figures 4 et 5).

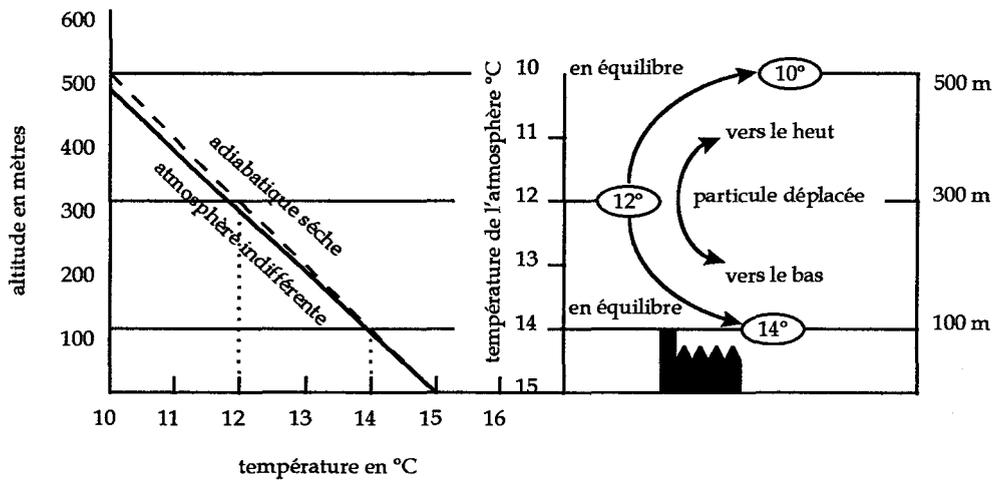


Figure IV-4 : Indifférence de l'atmosphère

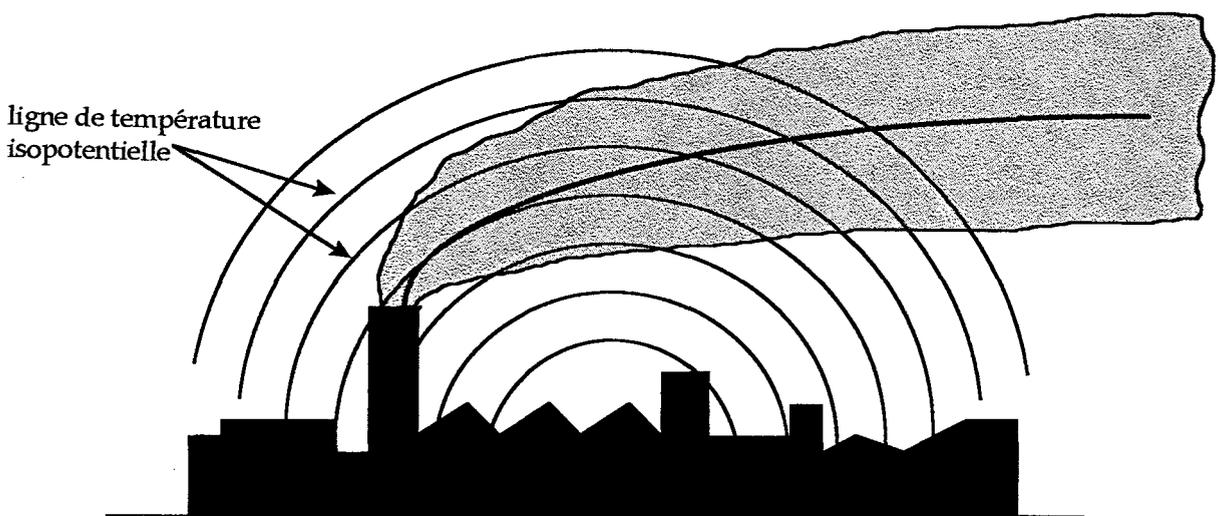


Figure IV-5 : Comportement d'un panache en atmosphère indifférente

• **l'instabilité** : les conditions réelles de température sont sur-adiabatiques. La décroissance verticale de la température est supérieure au gradient adiabatique sec. L'instabilité est plus favorable aux phénomènes de dispersion. Le panache aura une forme de zig zag. Il se disperse aussi bien vers le haut que vers le bas et il est dit "tourmenté" (figures 6 et 7).

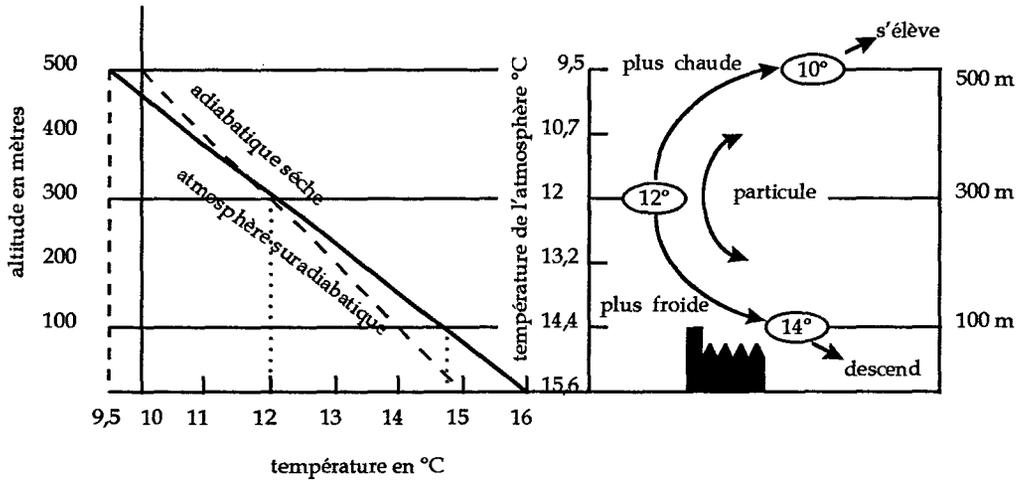


Figure IV-6 : Instabilité de l'atmosphère

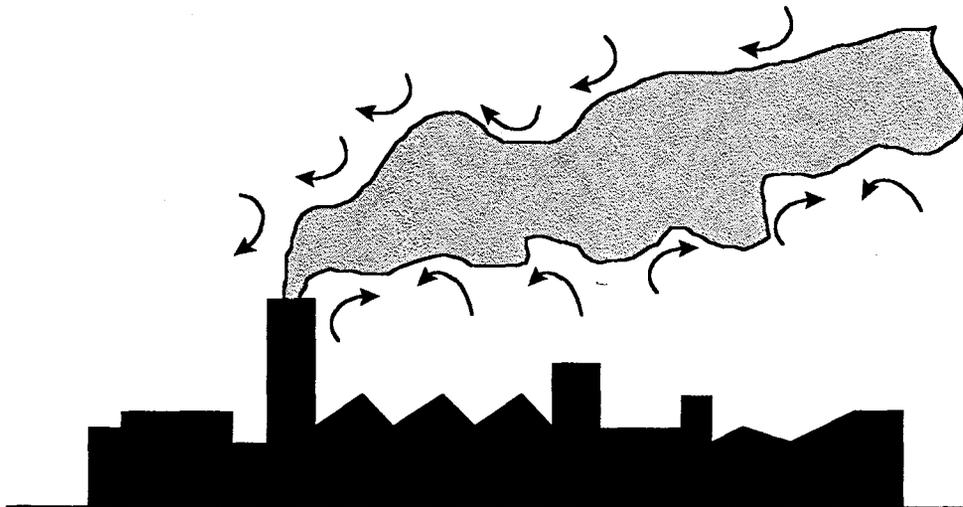


Figure IV-7 : Comportement d'un panache en atmosphère instable

• **la stabilité** : les conditions réelles de température sont sous-adiabatiques. La décroissance verticale de la température est inférieure au gradient adiabatique sec. Le panache s'éloignera en forme de trait horizontal dans le sens du vent. Une atmosphère stable peut alors être à l'origine d'une pollution relativement importante (figures 8 et 9).

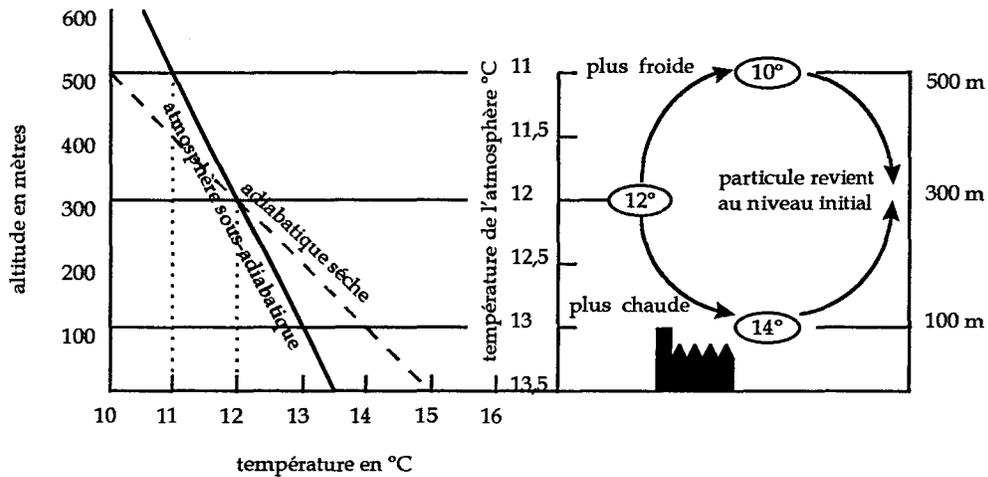


Figure IV-8 : Stabilité de l'atmosphère



Figure IV-9 : Comportement d'un panache en atmosphère stable

Cette notion de stabilité est aussi liée à la notion de l'ensoleillement. PASQUILL F, GIFFORD FA et TURNER D (1961) ont défini des catégories générales de stabilité de l'atmosphère qui tiennent compte de la vitesse du vent et de l'ensoleillement (tableau 1).

Vitesse du vent de surface (à 10 mètres d'altitude) en m/s	Ensoleillement			Nuit	
	Fort	Modéré	Faible	Peu nuageux, densité de nuages 4/8	Densité de nuages 3/8
2	A	A - B	B		
2 à 3	A - B	B	C	E	F
3 à 5	B	B - C	C	D	E
5 à 6	C	C - D	D	D	D
6	C	D	D	D	D

Tableau IV-1 : Catégories de stabilité de PASQUILL F *et al.* (1961)

Les conditions météorologiques sont ainsi divisées en six catégories où A correspond à des conditions très instables et F à des conditions très stables.

C. Le mécanisme chimique

I. Les réactions thermiques

Les réactions se produisant dans la troposphère sont pour la plupart des réactions thermiques homogènes ou hétérogènes. Le modèle RPM IV prend en considération uniquement les réactions homogènes et calcule les constantes de vitesse des réactions thermiques grâce à la loi d'Arrhénius suivant l'expression :

$$k_T = k_{298} \times \exp\left[\frac{E}{R} \times \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right)\right]$$

- k_T : constante de vitesse à une température T,
- k_{298} : constante de vitesse donnée par la littérature à 298 K,
- E : énergie d'activation de la réaction (J.mol⁻¹),
- R : constante des gaz parfaits (= 8,31 J.K⁻¹.mol⁻¹).

Le calcul des constantes de vitesse est réalisé dans chaque cellule, ce qui implique que la concentration des diverses espèces peut être différentes dans chacune d'elles le long de la trajectoire.

II. Les réactions photolytiques

Les radiations solaires qui traversent la couche d'ozone ont une grande influence sur la chimie atmosphérique. En effet, une fois l'atmosphère terrestre traversée, ces radiations vont être modifiées en intensité et en distribution spectrale par l'absorption et la diffusion des gaz et des particules (figure 10). Elles sont alors décomposées en plusieurs type :

- des **radiations solaires directes** qui viennent atteindre immédiatement le volume de gaz considéré,
- des **radiations solaires diffusées** qui proviennent du soleil et se réfléchissent sur des gaz ou des particules avant de parvenir au volume de gaz,
- des **radiations réfléchies** qui sont des radiations solaires réfléchies par le sol avant d'arriver au volume de gaz,
- des **radiations réfléchies diffusées** qui sont des radiations réfléchies se heurtant à des gaz ou des particules avant de rencontrer le volume de gaz.

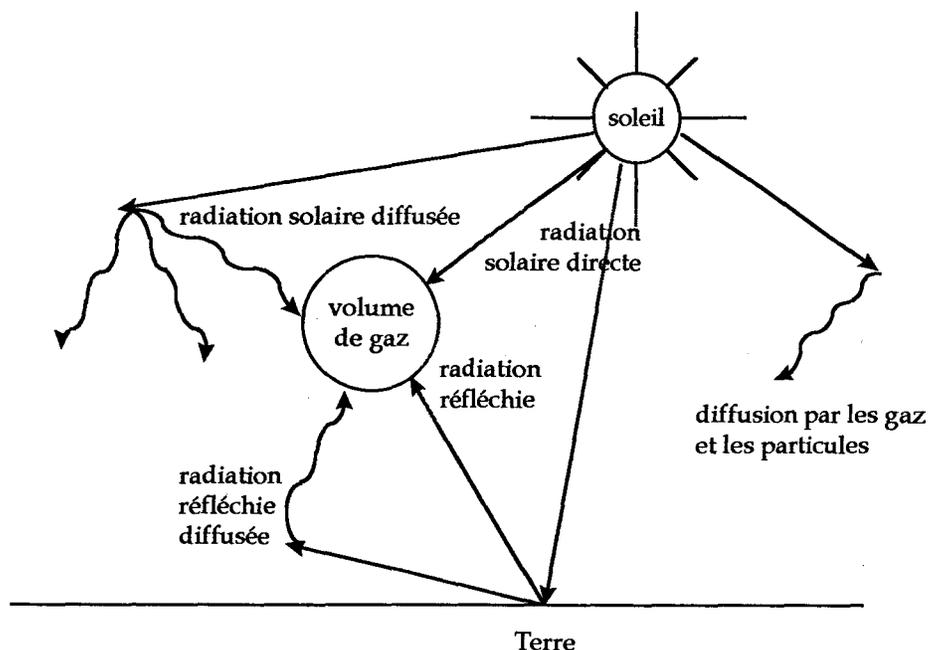


Figure IV-10 : Les différentes sources de radiations heurtant un volume de gaz

Ainsi, le volume de gaz considéré reçoit un certain nombre de photons de différentes longueurs d'onde. Ce nombre de photons est appelé **flux actinique** : c'est le nombre de photons d'une longueur d'onde donnée se déplaçant à travers un volume de l'espace en fonction du temps. Il est exprimé en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ et il est désigné par I_λ . Il est fonction de la longueur d'onde λ , de l'altitude y par rapport à la surface de la terre, de la

réflectivité du sol A ou albédo, de la présence de nuages et de l'angle zénithal solaire χ . Ce dernier est défini comme l'angle entre la direction du soleil et la normale en un point donné de la surface terrestre. Il dépend de l'heure du jour, de la latitude et de la saison (figure 11).

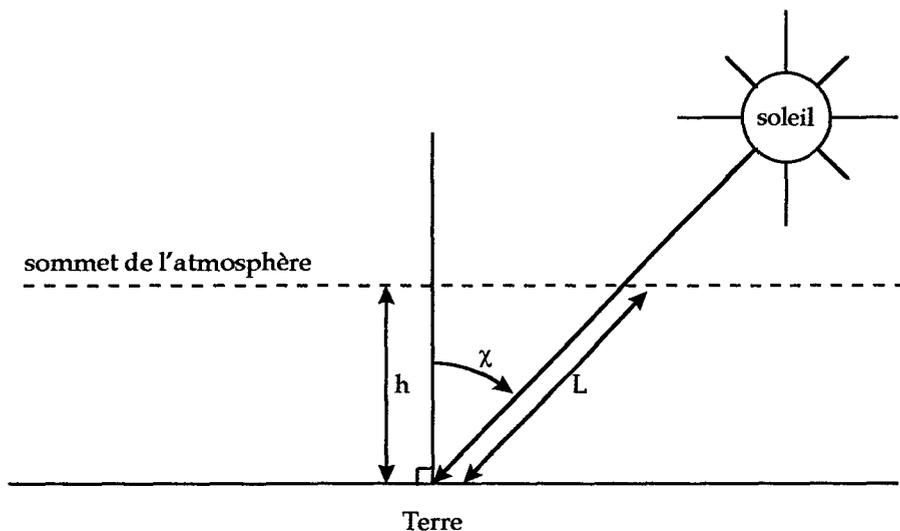


Figure IV-11 : Angle zénithal solaire χ en un point de la surface terrestre

Seules les radiations comprises entre 290 et 700 nm jouent un rôle dans la photochimie. En effet, celles qui sont inférieures à 290 nm sont surtout absorbées par la couche d'ozone stratosphérique et celles qui sont supérieures à 700 nm ne sont pas assez énergétiques pour engendrer des réactions de photolyse. Ces radiations ($290 < \lambda < 700$) sont capables de provoquer des réactions par ionisation ou activation des molécules. Des études en chambre de simulation ont montré qu'une hausse des radiations solaires λ comprises entre 290 et 300 nm provoque une augmentation de certaines molécules (O_3 , PAN, ...) dans des mélanges air - hydrocarbures - NOx. La vitesse de photolyse d'une espèce S à un angle zénithal χ , une altitude y et un albédo A est donnée par la relation :

$$J_{(\chi, y, A, S)} = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} I_{\lambda}(\chi, y, A) \cdot \sigma_y(S) \cdot \phi_{\lambda}(S) \cdot d\lambda .$$

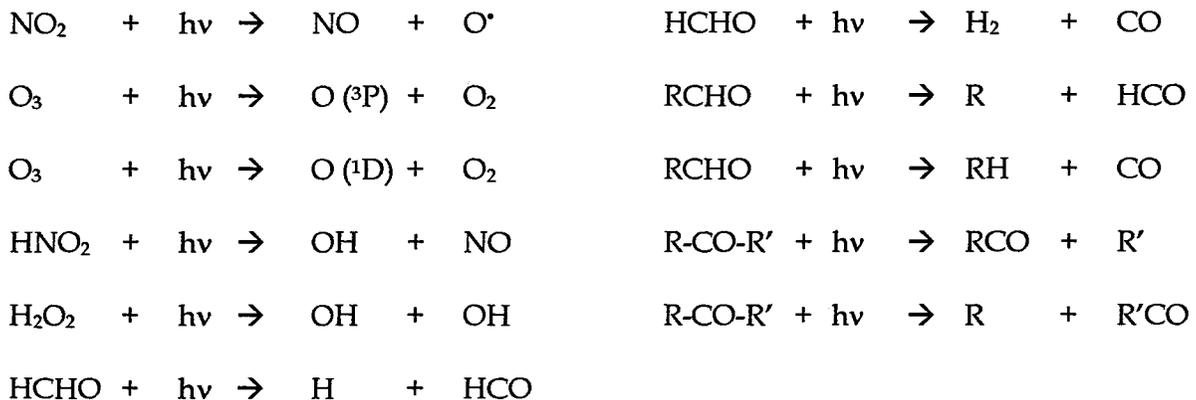
Elle est exprimée en sec^{-1} et dépend de trois facteurs :

- le **flux actinique** $I_{\lambda}(\chi, y, A)$ exprimé en $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$: nombre de photons d'une longueur d'onde donnée se déplaçant à travers un volume de l'espace en fonction du temps. Il est fonction de la longueur d'onde λ , de l'angle zénithal χ , de l'altitude par rapport à la surface terrestre y et de l'albédo A ,

- la **section efficace** $\sigma_y(S)$ exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$: capacité de l'espèce S considérée à absorber les photons dans l'intervalle de longueurs d'onde considéré,
- le **rendement quantique** $\phi_\lambda(S)$ compris entre zéro et un : nombre de molécules S dissociées divisées par le nombre de photons absorbés.

Le flux de photons est commun à toutes les molécules alors que les paramètres σ_y et ϕ_λ sont uniques pour chaque d'entre elles.

Les principales réactions photolytiques de la troposphère sont :



Ainsi, la chimie photolytique est d'une grande importance puisqu'elle fait intervenir les oxydes d'azote et les hydrocarbures qui sont des espèces très nuisibles pour l'environnement et l'Homme. De plus, elle initialise la formation de l'ozone dans la troposphère. C'est pourquoi cette chimie est prise en compte dans le modèle utilisé.

D. Description du modèle RPM IV

Le RPM IV est un **modèle LAGRANGIEN** qui simule l'évolution spatio-temporelle d'une **masse d'air** donnée. Pour cela, un **mécanisme chimique** est utilisé pour calculer les **concentrations ambiantes** des polluants en fonction des conditions **météorologiques** définies par la vitesse du vent, les conditions d'ensoleillement, la hauteur de mélange, ... Le modèle intègre les **émissions des sources fixes** se trouvant sur la trajectoire de la masse d'air et calcule la **dispersion du panache** de cette source en le découpant en une série de cellules distinctes.

I. Conception du modèle RPM IV

Ce modèle de panache numérique simule l'interaction complexe entre la dispersion et la photochimie non linéaire qui influence l'évolution d'un panache. Pour cela, il segmente le panache en une série de cellules horizontales qui varient dans le temps et l'espace suivant une trajectoire donnée en fonction de la vitesse du vent. Il modélise également les interactions du panache avec l'air ambiant en calculant les nouvelles concentrations des espèces chimiques en tenant compte des éventuelles transformations et disparitions de certaines espèces. Il évalue ainsi les nouvelles concentrations ambiantes des polluants primaires et celles des polluants secondaires, à l'intérieur et à l'extérieur du panache, en fonction du temps grâce au mécanisme chimique qu'il contient.

Le RPM IV est une version améliorée du RPM II (STEWART DA *et al.*, 1981 - MORRIS RE *et al.*, 1988). Il utilise la méthode de résolution des équations différentielles proposées pour la première fois par CW GEAR (1971) qui permet de résoudre les calculs imposés par les mécanismes de la cinétique chimique de chaque réaction et pour chaque espèce. Le mécanisme chimique du Carbon Bond IV version 1988 (GERY MW *et al.*, 1988) est celui utilisé par défaut.

1. Définition d'un modèle LAGRANGIEN

C'est un modèle qui représente une parcelle d'air contenant des polluants se déplaçant avec le vent. Il décrit l'évolution spatio-temporelle de cette parcelle lorsqu'elle se déplace sur une trajectoire et qu'elle rencontre les émissions issues des sources polluantes. Il intègre alors les polluants de chaque source au moment où la parcelle d'air passe au-dessus d'elle. Cette parcelle d'air est limitée en altitude par la hauteur de mélange et son élévation varie au cours de la journée ce qui modifie les phénomènes de dilution à l'intérieur de la masse d'air.

Plusieurs études de simulation ont été réalisées au sein de notre équipe avec des modèles Lagrangiens (GALLOO JC, 1985 - ZIMMERMAN V, 1989 - NOLLET V, 1992) dans le but de simuler l'atmosphère d'une zone donnée ou de comparer des mécanismes photochimiques. Le modèle RPM IV n'a pas encore été mis en œuvre dans le laboratoire jusqu'à présent.

2. Expansion du panache

Pour le RPM IV, l'utilisateur peut définir formellement l'expansion du panache en entrant dans le programme sa largeur et sa hauteur en fonction de la distance sous le vent. Cependant, cette expansion peut aussi être calculée par le modèle. Celui-ci utilise alors les données météorologiques (hauteurs de mélange en fonction du temps, température ambiante, stabilité de l'atmosphère, vitesse du vent, ensoleillement, ...). Ces données sont alors associées aux courbes d'expansion PGT (PASQUILL, GIFFORD, TURNER) et permettent de calculer les caractéristiques géométriques du panache.

a. Configuration du panache

Le RPM IV divise un panache en plusieurs cellules considérées comme des réacteurs homogènes. La configuration de ce panache est initialisée lorsqu'il passe au-dessus d'une source fixe. La largeur et la hauteur de la cellule j sont alors données en fonction des paramètres suivants :

- ◆ la largeur $w_j = w_j(s)$,
- ◆ l'épaisseur $h_j = h_j(s)$

- w_j : la largeur de la cellule j ,
- h_j : l'épaisseur verticale du panache pour la cellule j ,
- S : distance sous le vent d'une source fixe mesurée le long de la trajectoire suivie par le panache.

La variation de concentration d'une espèce i dans la cellule j sera donnée dans le temps et dans le sens de la trajectoire par l'expression :

$$\frac{dc_i^j}{dt} = \left(\frac{dc_i^j}{dt} \right)_{\text{chem}} - \left(\frac{dw^j}{w^j \cdot ds} \right) \cdot uc_i^j - \left(\frac{dh^j}{h^j \cdot ds} \right) \cdot uc_i^j + F_j^i$$

$$\begin{aligned} i &= 1, 2, 3, \dots, N \\ j &= 1, 2, 3, \dots, M \end{aligned}$$

- c_i^j : concentration d'une espèce chimique i d'une cellule j ,
- u : vitesse du vent le long de la trajectoire du panache,
- t : temps,
- F_j^i : transfert de masse entre deux cellules.

L'initialisation du panache est réalisée en divisant la masse totale de chaque polluant primaire en partie égale répartie dans chacune des M cellules identiques.

Pour permettre au volume de chaque cellule d'augmenter en fonction de la dispersion atmosphérique, les limites des cellules sont considérées comme hermétiques lorsqu'il s'agit de polluants non réactifs. De cette façon, seule la diffusion des polluants réactifs et des polluants entraînés peut être paramétrée.

Les cellules limitant le panache ont une forme gaussienne. Le panache lui-même est inscrit dans un volume dont la coupe est ressemblé à une ellipse (figure 12).

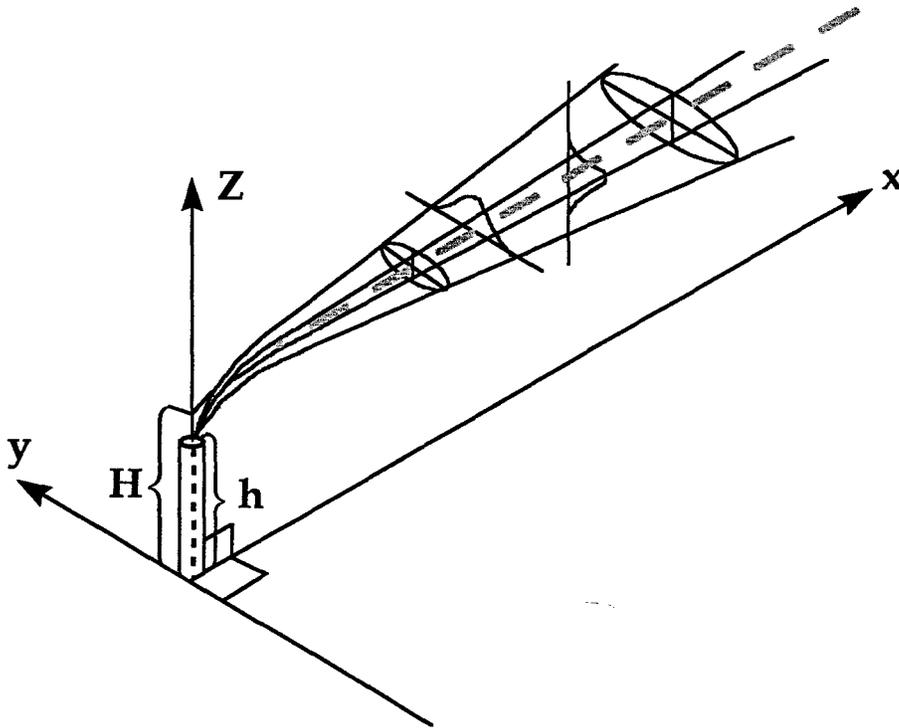


Figure IV-12 : Représentation du panache

Le rayon des anneaux concentriques contenant une masse identique de polluant est donné par les formules suivantes :

$$r_j = 2 \cdot \ln \left(\frac{M}{M-j} \right)^{1/2}$$

$$= \frac{y^2}{\sigma_y^2} + \frac{z^2}{\sigma_z^2}$$

- r_j : rayon du $j^{\text{ème}}$ anneau,
- σ_y et σ_z : coefficients de dispersion vertical et horizontal de la masse d'air lorsque le rayon r_j est exprimé en coordonnées polaires.

Avant l'arrivée de la masse d'air sur au-dessus de la source d'émission, la largeur de la $j^{\text{ème}}$ cellule a une structure rectangulaire qui est donnée par :

$$\frac{2}{M} = \operatorname{erf}\left[\frac{Y_j}{\sqrt{2} \cdot \sigma_y}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{Y_{j-1}}{\sqrt{2} \cdot \sigma_y}\right]$$

- Y_j : largeur de la cellule j .

Les relations récurrentes peuvent être résolues avec la limite extérieure de la cellule $j = 1$.

b. Dispersion horizontale

La dispersion horizontale est l'un des principaux processus qui affecte le devenir d'un panache provenant d'une source fixe. Ce panache est divisé en un nombre fixe de cellules qui s'étendent en fonction de la distance sous le vent. Pour une espèce inerte émise par la source fixe, le taux d'expansion des cellules sera déterminé par la règle de non transfert de masse entre deux cellules. Cette règle comprend deux étapes de calculs qui sont intégrées au modèle.

La première est une étape d'« entraînement » dans laquelle les limites de chaque cellule s'agrandissent en franchissant celles des cellules voisines.

La seconde est une étape de « limitation » où la condition de non transfert de masse à travers les limites d'une cellule est fixée pour les espèces inertes.

Le transfert de masse d'espèces polluantes à travers les limites d'une cellule est alors exprimée par :

$$F_j^i = E_j^i - D_j^i$$

- E_j^i : "entraînement" de la masse d'une espèce i dans une cellule j ,
- D_j^i : "limitation" de cette même espèce dans la cellule j .

Dans la première étape, la masse de polluants est entraînée en même temps que l'expansion de la cellule. La quantité de masse emportée dans la cellule j par unité de volume et par unité de temps est donnée par :

$$E_j^i = \frac{1}{y_j - y_{j-1}} \left[\left(\frac{dy_j}{dt} \right) c_{j+1}^i - \left(\frac{dy_{j-1}}{dt} \right) c_j^i \right]$$

- dy_j : variation de la largeur de la cellule j .

Ensuite, la seconde étape est caractérisée par la limite de non transfert de masse dans le cas des espèces inertes. Pour cela, l'approximation de FICK dans son approche de la diffusion turbulente est utilisée. Le non transfert de masse entre une cellule j et une cellule $j+1$ est admis comme égal au produit du coefficient de diffusion et de l'interface de la cellule qui correspond au gradient de concentration exprimé par :

$$D_j^i = \frac{\partial}{\partial y} \left(K \cdot \frac{\partial c}{\partial y} \right)$$

$$= \frac{1}{y_j - y_{j-1}} \left[K_j \left(\frac{c_{j+1}^i - c_j^i}{y_{j+1} - y_{j-1}} \right) - K_{j-1} \left(\frac{c_j^i - c_{j-1}^i}{y_j - y_{j-2}} \right) \right]$$

- K_j : coefficient de diffusion de concentration de la cellule j .

Ainsi comme le non transfert de masse est imposé pour les espèces inertes I , nous avons :

$$F_j^I = E_j^I - D_j^I = 0$$

qui nous conduit à une formule récurrente qui permet le calcul du coefficient de diffusion de concentration K_j pour une cellule :

$$\left(\frac{dy_j}{dt} \right) c_{j+1}^I - \left(\frac{dy_j}{dt} \right) c_j^I = 2 \cdot \left[K_j \left(\frac{c_{j+1}^I - c_j^I}{y_{j+1} - y_{j-1}} \right) - K_{j-1} \left(\frac{c_j^I - c_{j-1}^I}{y_j - y_{j-2}} \right) \right].$$

Pour le centre du panache, le gradient de concentration est nul ce qui implique que pour $j = 1$, le coefficient K_1 est égal à

$$K_1 = \left(\frac{c_2^I}{2} \right) \cdot \frac{dy}{dt}.$$

Le coefficient de diffusion K_j est déterminé uniquement pour les cellules d'interfaces.

II. Domaine d'utilisation du modèle

1. Applications

Le RPM IV peut être appliqué pour des problèmes de pollution de l'air dans lesquels sont impliquées des sources fixes. Dans le passé, il était principalement employé pour la simulation d'un panache d'une source fixe alors qu'il est aujourd'hui capable de traiter l'interaction de plusieurs panaches de sources fixes se trouvant sur la trajectoire de la masse d'air étudiée (TESCHE TW *et al.*, 1976 - TESCHE TW, 1983, 1985 - GUTFREUND PD *et al.*, 1984 ^(a), 1985).

Le RPM II et le RPM IV ont été utilisés pour étudier les scénarios suivants :

- l'impact des émissions d'une source fixe avec des niveaux d'oxydation différents en atmosphère rurale et urbaine (Stewart DA *et al.*, 1981 - GUTFREUND PD *et al.*, 1984 ^(b))
- l'impact des émissions d'oxydes d'azote d'une source fixe (SHEFFE RD, 1988)
- l'impact d'une source émettrice de SO₂ sur la conversion du SO₂ en sulfates (LIU MK, *et al.*, 1976 - YOCKE MA *et al.*, 1979, 1980)
- la sensibilité de la formation de l'ozone dans un panache en fonction de l'expansion de panache, de la pollution de fond, des constantes de photolyse, du mécanisme chimique (ROTH PM, 1981), ...

Ce modèle est utilisé fréquemment pour des études de cas, notamment pour des stratégies de contrôles liées aux mécanismes de formation de l'ozone.

2. Limites du modèle

Elles concernent les points suivants :

- le RPM IV simule l'évolution chimique d'espèces polluantes lors de leur transport et de leur dispersion sans prendre en compte les aspects physiques liés au transport et à la dispersion (turbulence, mécaniques des fluides, gradient de température, ...),
- il est capable de réaliser un traitement complexe des systèmes réactifs de la chimie non linéaire mais il ne résout pas les équations non linéaires relatives à l'hydrodynamique des fluides,
- l'advection et la dispersion du panache sont obtenues en fonction des données entrées par l'utilisateur en fonction du temps,
- la configuration de la masse d'air est représentée par des cellules de mélange verticales. L'utilisateur ne connaît alors que l'ascension verticale des polluants pris en

compte à l'intérieur d'une cellule dans laquelle les concentrations des polluants sont considérées comme homogènes,

- les conditions météorologiques qui influent sur la formation de la couche de mélange sont limitées uniquement par les hauteurs de mélange.

Le RPM IV est un modèle qui repose sur des techniques sophistiquées d'intégration numérique dont l'exactitude et la stabilité sont sensibles à certains facteurs dépendant de l'utilisateur qui doit fournir des données d'entrée de bonne qualité et proches de la réalité du cas étudié (concentrations initiales, émissions, conditions météorologiques, ...).

III. Données d'entrées nécessaires pour l'utilisation du modèle

Les fichiers d'entrée sont divisés en sous programmes dans lesquels différents types de données doivent être introduits.

1. Paramètres de contrôle du programme

sous programmes INPUT et RESULT

Les paramètres de contrôle sont des données qui indiquent au modèle ce qu'il doit effectuer (simulation d'un panache unique, simulation de la pollution ambiante, nombre de cellules utilisées pour représenter le panache, pas de temps de calcul, ...). Ces paramètres comprennent aussi l'intervalle de temps compris entre deux calculs, la distance initiale sous le vent, la distance finale de simulation correspondant au déplacement du panache ainsi que l'heure, le jour, le mois et l'année du début de la simulation et la latitude et la longitude de la zone dans laquelle est réalisée cette modélisation.

Toutes ces données indiquent quels sont les types de calculs que le modèle doit exécuter.

2. Le mécanisme chimique

sous programme CHEMIN

a. Les réactions thermiques

Le mécanisme chimique entré par défaut dans le RPM IV est celui du Carbon Bond IV version 1991. Aussi, afin de mieux utiliser ce modèle, nous avons entré le mécanisme du Carbon Bond IV version 1996 (annexe) auquel nous avons ajouté un

ensemble de réactions représentant la chimie du SO_2 . En effet, nous avons remarqué dans le Chapitre III que les émissions soufrées des sources fixes étaient loin d'être négligeables, c'est pourquoi nous avons pensé qu'il était judicieux d'inclure un mécanisme propre au SO_2 dans le modèle.

Le mécanisme chimique est rentré avec les constantes de vitesse calculées à une température de référence de 298 K et avec les énergies d'activation de chaque réaction. L'utilisateur doit définir les espèces qui interviennent comme réactifs, comme produits ainsi que les espèces non réactives et entraînées.

b. Les réactions photolytiques

Les réactions chimiques qui dépendent des ultraviolets solaires sont prises en compte à l'intérieur du modèle. Les constantes photolytiques qui permettent les calculs des constantes de vitesse des réactions peuvent être soit entrées par l'utilisateur, soit calculées par le modèle. Pour cela, le modèle utilise les données entrée comme paramètres de contrôle (heure, jour, mois, année, latitude et longitude) pour la date et l'endroit choisis pour la modélisation. L'utilisateur déclare les réactions en indiquant leur numéro d'apparition dans le mécanisme chimique.

3. Concentrations ambiantes ou pollution de fond

sous programme CHEMIN

Les concentrations ambiantes appelées aussi pollution de fond sont des données d'entrée du RPM IV. Elles sont décisives pour déterminer si une source risque de provoquer la formation d'ozone.

Elles sont entrées dans le modèle en fonction du temps et peuvent être calculées par le RPM IV qui simule alors l'évolution chimique des concentrations ambiantes pour des temps ou des distances données.

4. Les émissions des sources fixes

sous programme SORCES

Les émissions des sources fixes sont des données entrée en fonction de la distance sous le vent. Elles sont injectées dans la masse d'air au moment où celle-ci se trouve au-

dessus de la source fixe. Le modèle intègre le débit d'émissions et la température des effluents gazeux rejetés par la cheminée de la source fixe, ainsi que la hauteur et le diamètre de la cheminée. Il calcule ainsi l'évolution du panache inclus dans la masse d'air. La stabilité de l'atmosphère, la vitesse du vent et la température sont alors des données déterminantes pour son évolution.

5. Les données météorologiques

sous programme METIN

Les données météorologiques sont :

- la vitesse du vent en fonction du temps de simulation,
- les hauteurs de mélange en fonction de la distance sous le vent,
- la classe de stabilité (coefficients PGT),
- la température ambiante,
- les concentrations ambiantes des espèces entraînées.

Ces données sont primordiales pour le calcul de l'évolution de la masse d'air et du panache.

E. Simulation des émissions d'une source fixe dans quatre cas académiques

Nous utiliserons les résultats d'émissions obtenus lors de notre campagne de mesure réalisée dans une usine sidérurgique afin de visualiser l'impact des rejets de cette entreprise dans quatre cas académiques. Ces quatre cas académiques de simulation représentent chaque saison de l'année pour une zone donnée.

I. Données d'entrées

1. Paramètres de contrôles

Nous voulons modéliser un panache constitué de six cellules sur une durée de douze heures entre 8 heures et 20 heures (heure légale). La simulation s'effectuera pour les 21 janvier, 21 avril, 21 juillet et 21 octobre qui correspondent aux milieux de saisons et aux équinoxes c'est-à-dire aux jours les plus longs et les plus courts de l'année. La source fixe se trouve sur le trajet de la masse d'air quelques minutes après le début de la simulation.

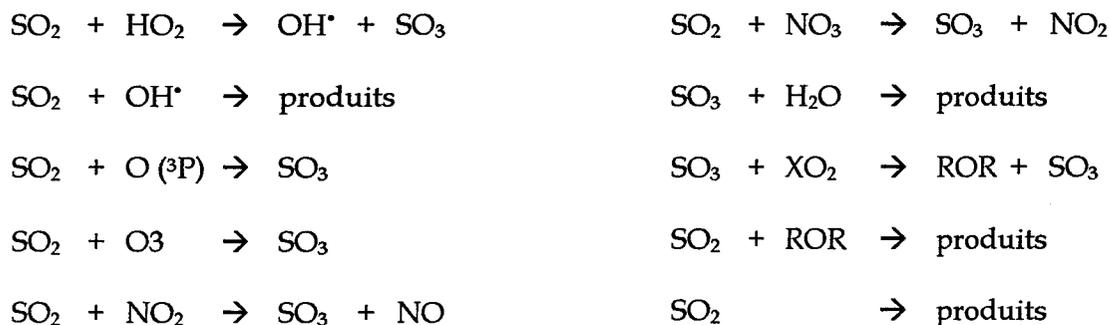
2. Mécanisme chimique

Le mécanisme chimique utilisé est celui du Carbon Bond IV version 1996 auquel nous avons ajouté un mécanisme relatif à la chimie du SO₂. Les réactions de ce mécanisme proviennent de deux études réalisées respectivement par MÖLLER D (1980) et CARMICHAEL GR *et al.* (1986).

Nous avons réduit leurs mécanismes en réalisant une étude de sensibilité sur l'ensemble des réactions.

Les constantes de vitesse des réactions utilisées ont été réactualisées à partir des données publiées par le JET PROPULSION LABORATORY (1997).

Ces réactions, au nombre de dix sont les suivantes :



Ainsi, nous pourrions suivre l'évolution du SO₂ dans le panache dans le cas où les émissions des sources fixes rencontrées présentent une quantité importante de SO₂ libérée dans l'atmosphère.

3. Les concentrations ambiantes

En ce qui concerne les concentrations ambiantes, nous avons exploité les données de « La qualité de l'air » fournies par la DRIRE ainsi que celles obtenues lors d'une campagne environnementale réalisée par une personne de notre équipe (CORNILLE A, 1992) dans la zone étudiée. Les concentrations de polluants sont exprimées en ppmV pour chaque type d'espèce chimique. Les tableaux 2 et 3 présentent les concentrations moyennées de chaque espèce.

	NO ₂ (ppmV)	NO (ppmV)	O ₃ (ppmV)	SO ₂ (ppmV)
automne	6,15.10 ⁻³	1,66.10 ⁻²	1,46.10 ⁻²	1,43.10 ⁻²
été	9,31.10 ⁻³	5,34.10 ⁻³	2,40.10 ⁻²	1,21.10 ⁻²
printemps	1,27.10 ⁻²	3,16.10 ⁻³	1,20.10 ⁻²	1,49.10 ⁻²
hiver	2,42.10 ⁻²	1,88.10 ⁻²	1,05.10 ⁻²	1,29.10 ⁻²



Tableau IV-2 : Concentrations des polluants en fonction des saisons

Espèces	Concentration (ppmV)	Espèces	Concentration (ppmV)	Espèces	Concentration (ppmV)
ETH	15,36.10 ⁻³	TOL	5,50.10 ⁻³	HNO ₂	0,01.10 ⁻³
PAR	32,67.10 ⁻³	CO	0,35	HNO ₃	0,01.10 ⁻³
OLE	2,16.10 ⁻³	FORM	2,10.10 ⁻³	ISOP	0,01.10 ⁻³
ALD2	5,00.10 ⁻⁴	PAN	0,01.10 ⁻³	H ₂ O ₂	0
XYL	7,75.10 ⁻³	PNA	0,01.10 ⁻³	H ₂ O	20 000

Tableau IV-3 : Concentrations des différents types d'espèces organiques

4. Sources d'émissions

Nous allons nous placer dans un cas de simulation assez hypothétique puisque nous n'avons pas encore mesuré toutes les émissions des cheminées de l'usine sidérurgique étudiée. En fait, nous allons considérer que les émissions proviennent d'une cheminée unique qui réunit la totalité des émissions déjà quantifiées.

Ce cas très simpliste nous impose alors de définir pour cette source une hauteur et un diamètre de cheminée ainsi qu'une température et un débit d'émissions qui soient représentatifs de toutes les cheminées sur lesquelles nous avons réalisé nos mesures.

Les données définissant cette source sont présentées dans l'annexe confidentielle.

5. Données météorologiques

a. Vitesse du vent, température et stabilité

La vitesse du vent et la température moyennes de chaque saison ont été fournies par la station météorologique de la zone étudiée. La stabilité est donnée en fonction de la vitesse du vent et de l'ensoleillement suivant les classes de stabilité définies par PASQUILL GIFFORD

TURNER. Nous avons donc choisi pour chaque saison une situation d'ensoleillement moyen (tableau 4).

	automne	hiver	printemps	été
vitesse du vent (m/s)	5,4	7,6	5,7	5,1
température au sol (°C)	12,5	7,1	10,9	17,1
stabilité	D	D	C	C

Tableau IV-4 : Vitesse du vent, température et stabilité en fonction des saisons

b. Hauteur de mélange

La hauteur de mélange d'une zone définie varie en fonction de la météorologie, de l'heure de la journée et de la température. Pour chaque saison, nous avons utilisé les mêmes hauteurs de mélange qui ont été mesurées lors d'une campagne environnementale réalisée par une personne de notre équipe en octobre 1989 (CODDEVILLE P, 1989 - figure 13).

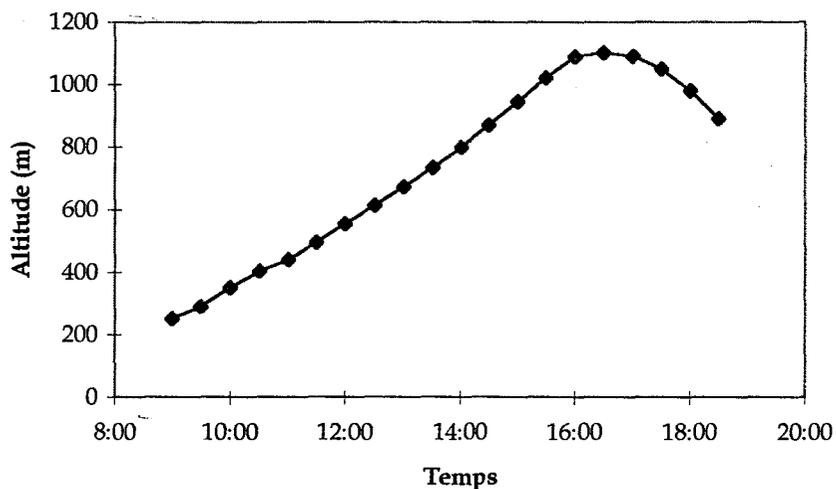


Figure IV-13 : Hauteurs de mélange en fonction du temps

Nous observons que la hauteur de mélange est maximale vers 16 heures, heure à laquelle le soleil est le plus haut dans le ciel au mois d'octobre.

II. Résultats

Le tableau 5 récapitule les différences existant entre les données d'entrée de chaque saison.

	Printemps	Été	Automne	Hiver
NO ₂ (ppmV)	1,27E-02	9,31E-03	6,15E-03	2,42E-02
NO (ppmV)	3,16E-03	5,34E-03	1,66E-02	1,88E-02
O ₃ (ppmV)	1,20E-02	2,41E-02	1,46E-02	1,05E-02
SO ₂ (ppmV)	1,49E-02	1,21E-02	1,43E-02	1,29E-02
Température (K)	283,9	290,1	285,5	280,1
Vitesse (m/s)	5,7	5,1	5,4	7,6
Classe de stabilité	C	C	D	D

Tableau IV-5 : Différences existant entre les exemples de modélisation

Ainsi, nous pouvons remarquer que :

- les concentrations en oxydes d'azote et en ozone sont très différentes pour chaque saison avec un maximum d'ozone en été et un maximum d'oxydes d'azote en hiver,
- les concentrations en dioxyde de soufre sont quasiment identiques entre le printemps et l'été et entre l'automne et l'hiver,
- les températures ambiantes du printemps et de l'automne sont à peu près identiques,
- la vitesse du vent de l'hiver est très nettement supérieure à celle des autres saisons,
- la classe de stabilité PGT qui comprend à la fois l'ensoleillement et la vitesse du vent est la même entre le printemps et l'été (classe C) ainsi que entre l'automne et l'hiver (classe D).

1. Concentrations ambiantes

En regardant les figures 14 à 16 qui représentent l'évolution des concentrations ambiantes au cours du temps, nous constatons que pour les saisons dites ensoleillées (printemps et été) les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre, introduits dans la masse d'air par la source fixe, disparaissent rapidement au cours de la journée avec en contre partie une formation rapide de l'ozone.

En effet, l'ozone est issu de la transformation des oxydes d'azote émis par la source et des hydrocarbures présents dans l'air ambiant en présence d'ultraviolets solaires.

De plus, nous pouvons constater que les concentrations d'ozone sont maximales pour l'automne. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'automne est la saison où les oxydes d'azote sont majoritaires en bruit de fond, après l'hiver. Or, même si l'hiver bénéficie du même ensoleillement que l'automne et de la même classe de stabilité, sa vitesse de vent est plus forte, ce qui provoque une dispersion plus rapide des polluants de l'air ambiant et diminue ainsi la formation de polluants secondaires tels que l'ozone.

La participation des oxydes d'azote dans la formation de l'ozone est mise en évidence par le fait que le printemps et l'été ont des concentrations en oxydes d'azote très inférieures à celle de l'automne alors que ces trois saisons ont des vitesses de vent et des concentrations en hydrocarbures semblables. De plus, le printemps et l'été ont une classe de stabilité qui devrait favoriser davantage la formation d'ozone (plus d'ensoleillement) ce qui confirme l'influence des concentrations ambiantes en oxyde d'azote sur la formation de l'ozone.

En ce qui concerne l'hiver, nous notons que les concentrations en oxydes d'azote et en dioxyde de soufre ont des difficultés à diminuer en fin de journée. Ceci s'explique à cause du peu d'ensoleillement présent en cette saison ainsi que de l'importance des concentrations initiales de ces polluants qui ne peuvent réagir en totalité. De plus, la vitesse de vent élevée disperse les polluants ambiants et les empêche ainsi de réagir entre eux.

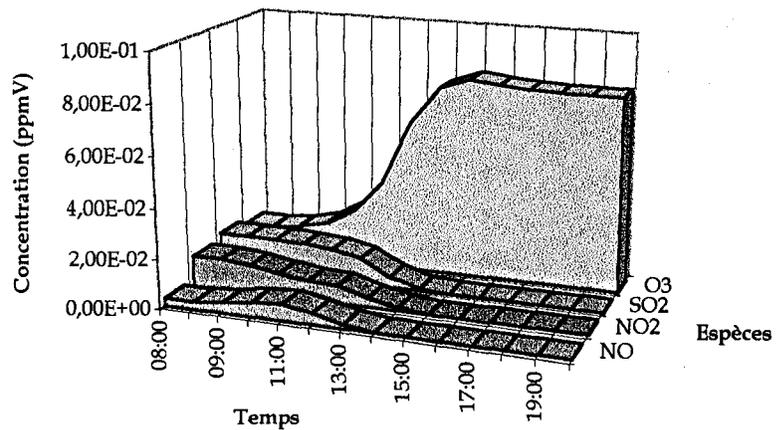


Figure IV-14 : Concentrations ambiantes pour le printemps

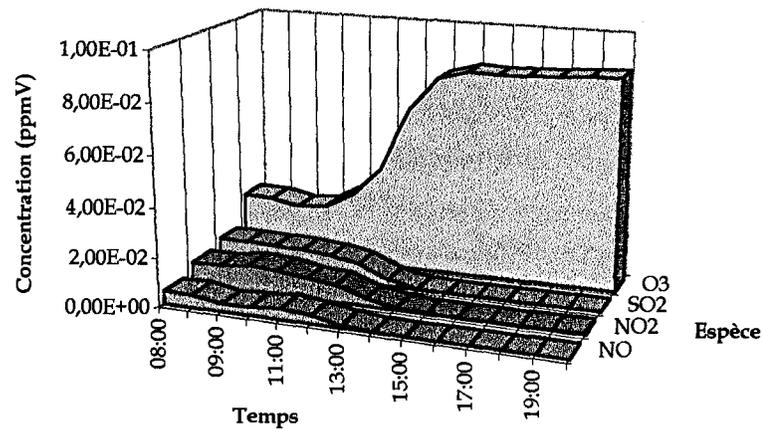


Figure IV-16 : Concentrations ambiantes pour l'été

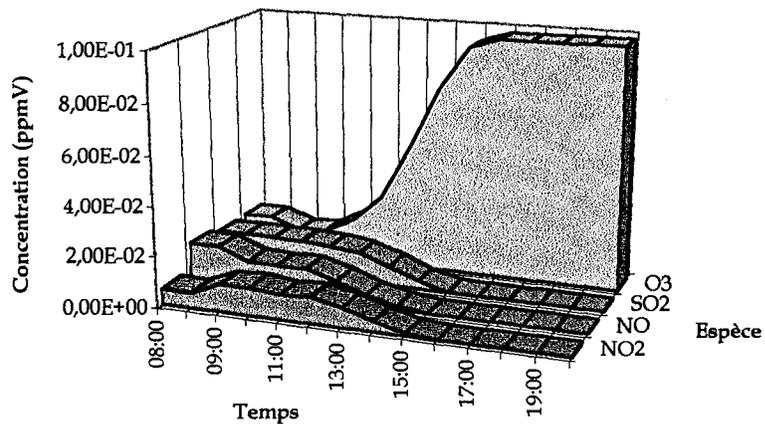


Figure IV-15 : Concentrations ambiantes pour l'automne

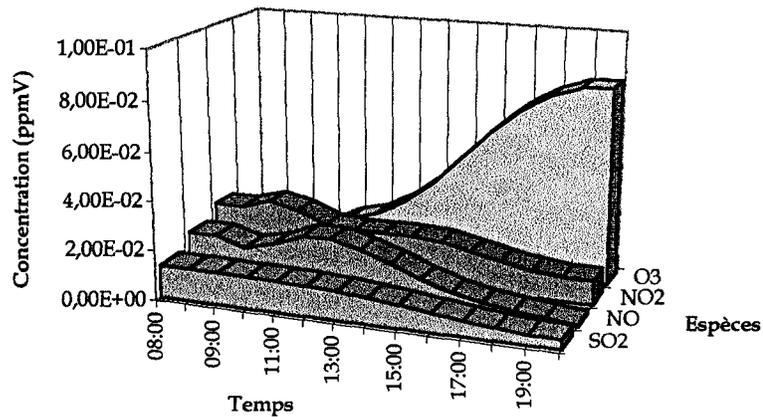


Figure IV-17 : Concentrations ambiantes pour l'hiver

2. Largeur de la masse d'air

En regardant la figure 18 nous remarquons que la largeur de la masse d'air est quasiment identique entre le printemps et l'été ainsi que entre l'automne et l'hiver. En effet, après une étude de sensibilité, nous avons remarqué que la largeur de la masse d'air était fonction de la classe de stabilité introduite dans le modèle : plus cette classe tend vers des conditions stables (classes D, E, F), moins la masse d'air a tendance à s'élargir. De plus, nous pouvons constater que la distance parcourue par le panache sur une durée de douze heures est plus importante pour la simulation de l'hiver. Ceci s'explique si nous tenons compte de la vitesse du vent. En effet, plus la vitesse du vent est grande plus la distance parcourue va être importante sur une même durée de temps.

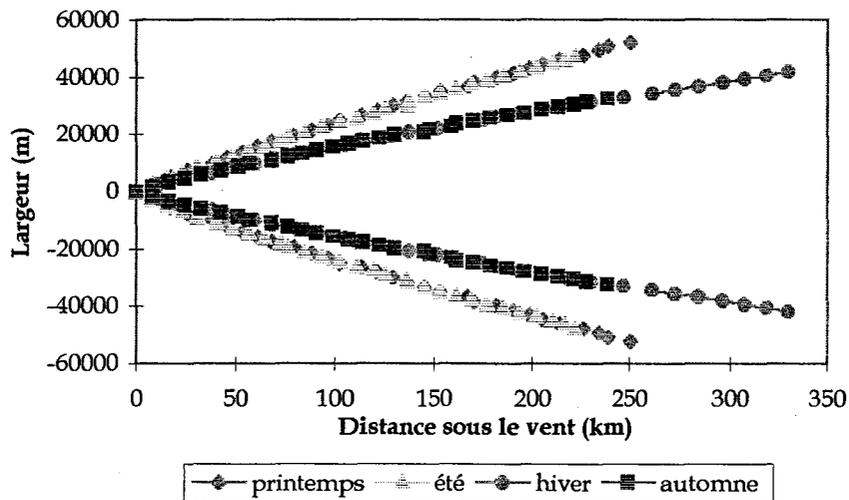


Figure IV-18 : Largeur de la masse d'air en fonction des saisons

3. Taille des cellules

Après avoir réalisé une étude de sensibilité, nous avons constaté que la taille des cellules dépendait de plusieurs paramètres qui sont :

- la vitesse du vent,
- la classe de stabilité,
- la concentration totale de polluants,

comme l'indiquait d'ailleurs les équations données au sous paragraphe D-I-2-a de ce chapitre.

Sur la figure 19 nous présentons la taille des cellules relatives à la simulation de l'été et nous observons que plus les cellules sont au centre du panache, plus elles sont petites et que leurs tailles varient peu en fonction du temps. En revanche, la taille des autres cellules varie beaucoup en fonction du temps ce qui pourrait traduire une variation du transfert de matière à l'intérieur de chacune d'entre elles puisque le vent et la classe de stabilité restent constants dans le temps.

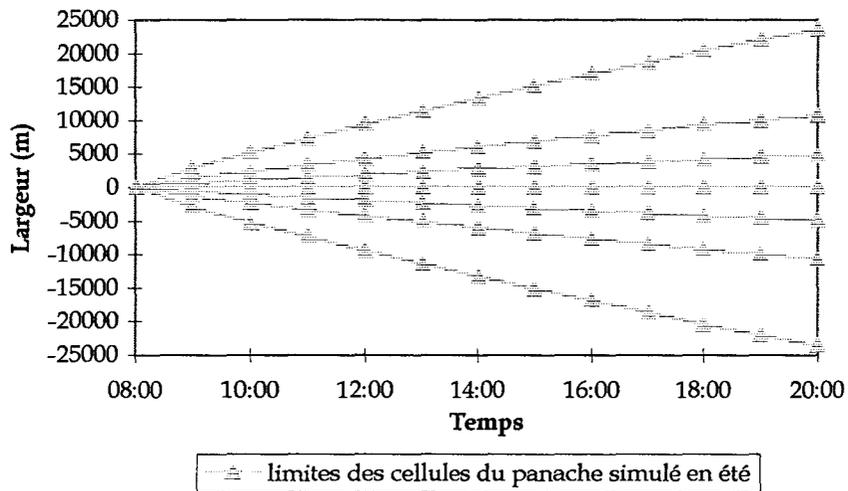


Figure IV-19 : Tailles des cellules du panache simulé pour l'été

4. Concentration en polluants primaires à l'intérieur du panache

Les figures 20 et 21 présentent les concentrations en dioxyde de soufre et en dioxyde d'azote présentes dans les panaches après qu'il soit passé au-dessus de la source fixe pour les classes de stabilité C et D. La classe de stabilité C est représentée par la simulation de l'été tandis que la classe de stabilité D est représentée par l'hiver car nous n'avons pas noté de différences entre le printemps et l'été ainsi qu'entre l'automne et l'hiver.

Sur la figure 20 nous remarquons que les polluants issus de la source fixe se dispersent assez rapidement à l'extérieur du panache tandis que ceux présentés sur la figure 21 ne s'éparpillent pas. Ces différences, dues à la classe de stabilité, s'expliquent par le fait que plus la classe de stabilité tend vers des valeurs stables (D, E, F), moins les polluants ont tendance à se disperser dans l'air ambiant.

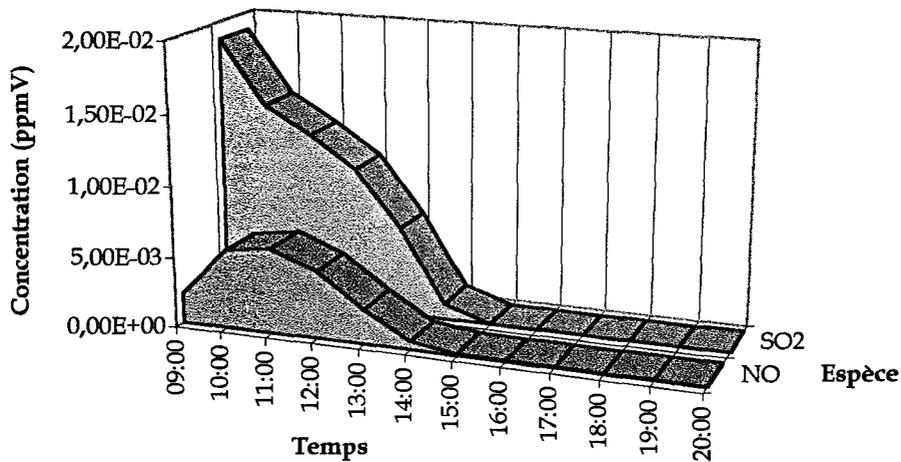


Figure IV-20 : Concentrations des polluants primaires à l'intérieur du panache simulé en été

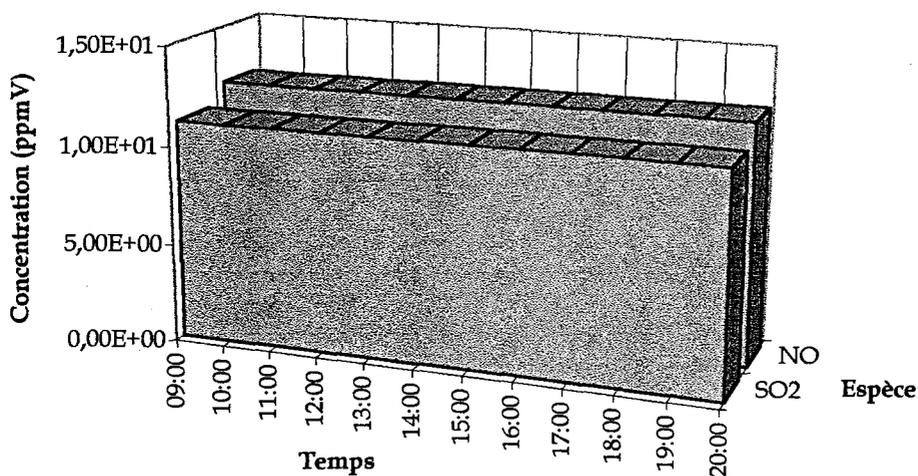


Figure IV-21 : Concentrations des polluants primaires à l'intérieur du panache simulé en hiver

5. Concentration en polluants secondaires à l'intérieur du panache

a. Concentration en dioxyde d'azote

Sur les figures 22 à 25 sont représentées les concentrations en dioxyde d'azote en fonction du temps pour un panache constitué de six cellules pour chaque saison simulée.

Nous observons sur ces quatre figures que les concentrations en dioxyde d'azote augmentent rapidement au moment où le panache se trouve au-dessus de la source fixe. Cette augmentation brutale est liée à l'apparition de concentration très importante en monoxyde d'azote. En effet, il peut y avoir un facteur compris entre 600 et 2 500 entre les concentrations ambiantes et les concentrations rejetées par la source fixe. Ces fortes concentrations engendrent la formation du dioxyde d'azote selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ ainsi que selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ puisqu'il y a de l'ozone présent dans l'air ambiant. Ensuite, le NO_2 disparaît car il est transformé par photolyse en radical O^\bullet qui réagit très vite en présence d'hydrocarbures et d'oxygène pour former de l'ozone.

En hiver, nous notons que le dioxyde d'azote disparaît de façon singulière par rapport aux autres saisons et il aurait tendance à augmenter en fin de journée. Cette augmentation est due à la retransformation de l'ozone en dioxyde d'azote en absence de radiations ultraviolettes. En effet, nous avons remarqué qu'en hiver et en automne, les polluants primaires issus de la source fixe ne se dissipaient pas à l'extérieur du panache. En absence de photolyse, ils vont alors réagir entre eux pour former du dioxyde d'azote selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2$. Ainsi le dioxyde d'azote se trouvant présent dans les cellules limitant le panache avec l'air ambiant sera consommé par les hydrocarbures de l'air ambiant pour former d'autres polluants ce qui justifie les diminutions plus marquées du dioxyde d'azote dans les cellules externes du panache.

b. Concentrations en ozone

Les figures 26 à 29 représentent les concentrations en ozone pour un panache divisé en six cellules. Nous observons qu'à l'inverse des concentrations en dioxyde d'azote, les concentrations en ozone diminuent lorsque le panache rencontre la source fixe. Cette diminution est en relation avec la réaction $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$. La formation de NO_2 consomme alors l'ozone de l'air ambiant lorsque la concentration en monoxyde d'azote augmente. Puis, lorsqu'il y a suffisamment de dioxyde d'azote formé par la réaction $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$, l'ozone est de nouveau formé en présence d'ultraviolets et des hydrocarbures de l'air ambiant.

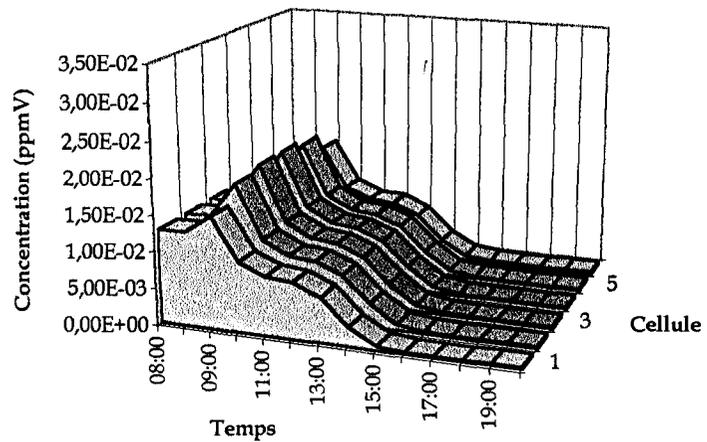


Figure IV-22 : Concentrations de NO₂ pour le printemps

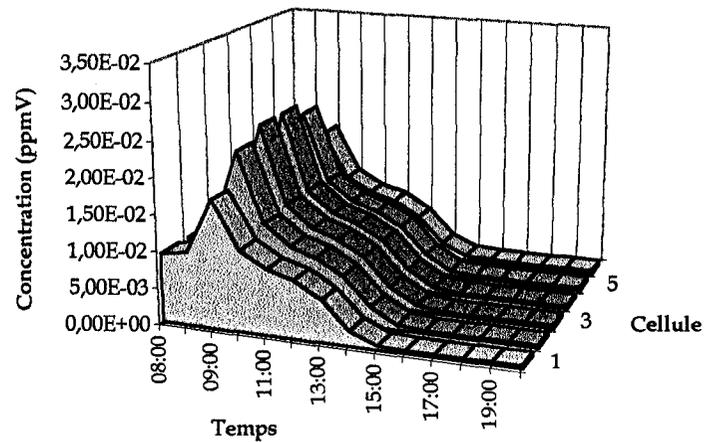


Figure IV-24 : Concentrations de NO₂ pour l'été

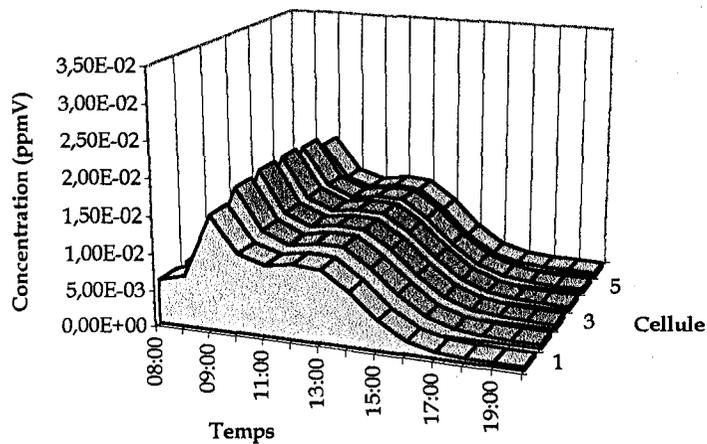


Figure IV-23 : Concentrations de NO₂ pour l'automne

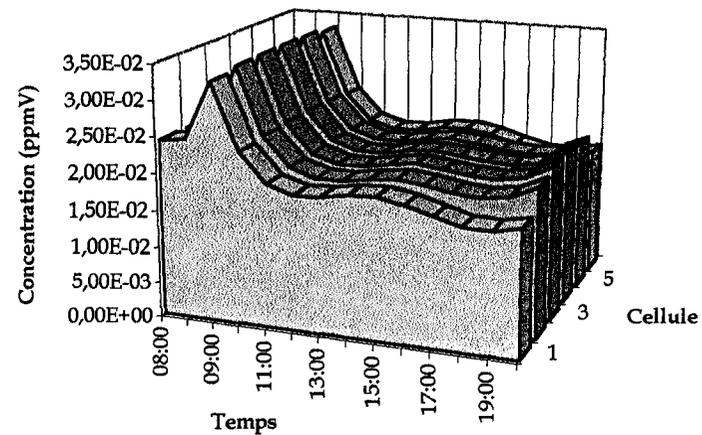


Figure IV-25 : Concentrations de NO₂ pour l'hiver

Ceci explique alors les concentrations importantes de l'ozone dans les cellules externes au panache simulé en hiver. En effet, comme les polluants de ce panache ont des difficultés à se disperser, seuls les polluants se trouvant à la limite du panache pourront réagir avec les hydrocarbures présents dans l'air ambiant.

En revanche, durant les autres saisons, les vitesses de vent étant beaucoup plus faibles, les polluants pourront mieux réagir entre eux car ils sont moins dispersés. Ceci justifie alors le fait que leurs concentrations en ozone soient quasi identiques à l'intérieur de toutes les cellules du panache.

De plus, si nous comparons les concentrations en ozone des cellules du panache avec les concentrations en ozone de l'air ambiant, nous remarquons qu'elles sont toutes quasi identiques à l'exception des concentrations des cellules limitant le panache de l'hiver et celles qui sont le plus à l'intérieur pour la fin de la journée. En effet, les concentrations des cellules limitant le panache simulé de l'hiver qui sont elles-mêmes identiques à celles de l'air ambiant sont supérieures à celles des cellules internes du panache. Ceci montre bien l'importance des hydrocarbures présents dans l'air ambiant qui favorise la formation de l'ozone. En effet, l'absence d'hydrocarbures à l'intérieur du panache et la mauvaise dispersion des polluants présents en hiver limitent la formation de l'ozone à l'intérieur du panache tandis qu'elle se produit à l'extérieur c'est-à-dire là où sont présents les hydrocarbures.

III. Conclusion

Nous avons étudié l'influence des paramètres des saisons sur le panache issu de l'ensemble des émissions mesurées d'une usine sidérurgique émanant d'une cheminée considérée comme unique. Même si cette usine sidérurgique n'émet que des polluants primaires inorganiques, nous avons montré qu'elle peut être à l'origine de la formation de polluants secondaires tels que l'ozone lorsque l'air ambiant contient des molécules organiques.

Nous avons établi que la dispersion des polluants issus d'un panache d'une source fixe dépendait de la classe de stabilité de l'atmosphère et de la vitesse du vent. En effet, plus nous approchons d'une atmosphère stable et plus la vitesse du vent est élevée, moins les polluants d'un panache auront tendance à se disperser et à réagir avec les polluants de l'air ambiant.

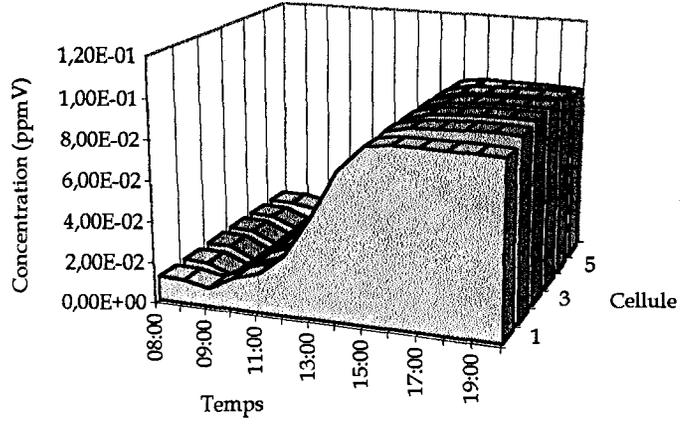


Figure IV-26 : Concentrations de O₃ pour le printemps

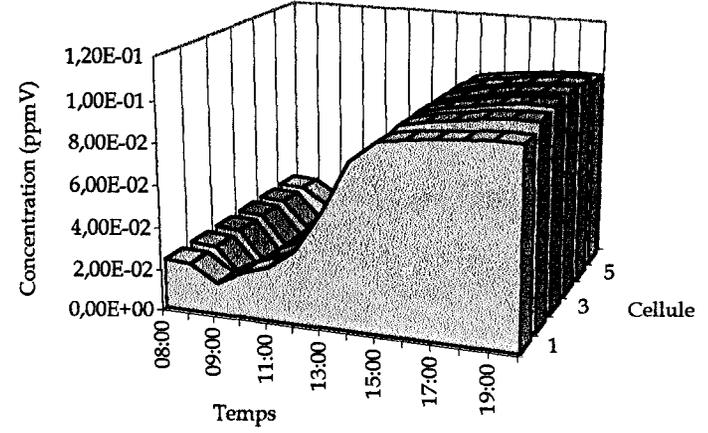


Figure IV-28 : Concentrations de O₃ pour l'été

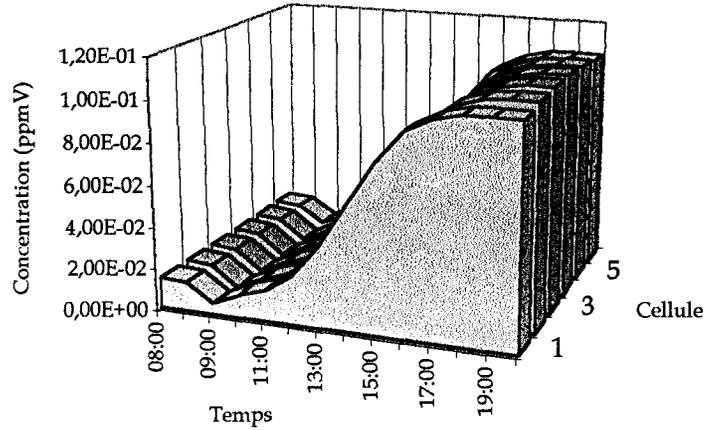


Figure IV-27 : Concentrations de O₃ pour l'automne

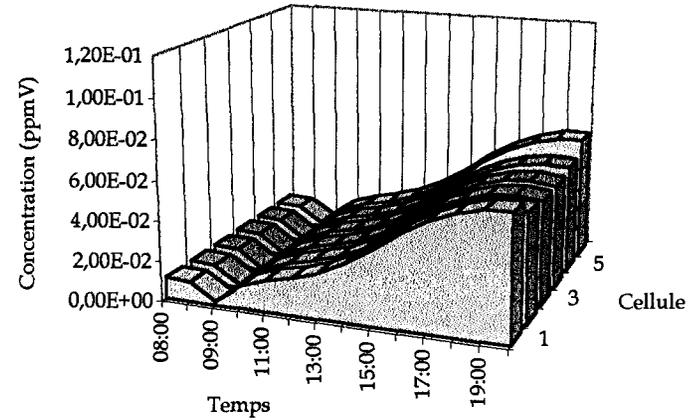


Figure IV-29 : Concentrations de O₃ pour l'hiver

De plus, nous avons constaté que la formation de l'ozone à l'intérieur du panache dépendait des concentrations en monoxyde d'azote. En effet, de fortes concentrations en monoxyde d'azote induisent une augmentation du dioxyde d'azote qui en présence d'ultraviolets et d'hydrocarbures va conduire à la formation d'ozone.

En outre, la présence d'hydrocarbures accentue la formation d'ozone. Donc, plus les polluants issus d'une source fixe exempts d'hydrocarbures auront tendance à se disperser dans l'atmosphère, plus ils pourront réagir avec les hydrocarbures de l'air ambiant pour former des polluants secondaires tels que l'ozone en présence d'ultraviolets.

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce mémoire entre dans le cadre de l'amélioration de nos connaissances en matière de pollution atmosphérique. En effet, depuis de nombreuses années l'opinion publique, les pouvoirs politiques, et les chercheurs se préoccupent des problèmes liés à l'environnement. Cette prise de conscience nationale et même mondiale repose sur le respect de l'environnement, les conséquences des erreurs passées et l'inquiétude de l'avenir. Elle engendre des lois et la mise en œuvre de moyens humains et financiers destinés à diminuer et à réparer l'effet des erreurs commises dans le passé et pour arrêter leur prolifération. Ces actions sont entreprises dans divers secteurs d'activités qui sont, entre autre, le domaine de la législation ainsi que le domaine scientifique qui fait intervenir conjointement la chimie, la physique, la biologie et la médecine.

L'objectif de ce travail est d'augmenter le nombre de données sur la pollution engendrée par les sources fixes afin de les prendre en compte dans un modèle de simulation de l'atmosphère.

Pour cela, nous avons utilisé un laboratoire mobile qui respecte la norme de transfert et d'analyse des gaz établie dans le but de quantifier les émissions des sources fixes. L'application de cette norme est réalisée grâce à des techniques de mesures choisies parmi celles qui peuvent être employées (IRND, UV, chimiluminescence, ...). De plus, nous avons amélioré ce dispositif grâce à la mise en évidence d'interférences dans la mesure de certains composés. Enfin, nous avons validé cette méthode de transfert et d'analyse des effluents gazeux issus des sources fixes grâce à une collaboration avec l'AINF, association de professionnels spécialisés dans ce type de mesure. Nous avons pu comparer sur des sites industriels nos méthodes et nos résultats de mesures afin de vérifier si elles étaient équivalentes et de bonne qualité.

Nous avons ensuite réalisé plusieurs campagnes de mesures dans des industries afin de quantifier leur émissions gazeuses pour augmenter le nombre de données sur les émissions des sources fixes. Ce travail a permis d'obtenir des données fiables et diversifiées. En effet, même si la législation impose aux industriels de surveiller certaines espèces polluantes, toutes les espèces responsables de la pollution atmosphérique ne font pas

forcement partie de cette obligation. C'est pourquoi nous avons tenu à réaliser cette quantification que nous effectuons en fonction du temps.

Ces campagnes de mesures nous ont également permis de corréler les émissions obtenues avec les différentes étapes de la procédure de fabrication de l'industrie. Pour cela, nous avons aussi exprimé les émissions gazeuses en fonction des cycles de fabrication des unités de fabrication. Ces corrélations permettront une extrapolation de ces émissions à des unités utilisant le même process. Ceci pourrait alors engendrer une étude de modélisation des process industriels dans le but d'épargner la réalisation de campagnes de mesures dans des installations ayant une procédure de fabrication identique.

En effet, les campagnes de mesures sur sites industriels sont lourdes à mettre en œuvre car elles ne sont jamais à l'abri d'anomalies liées soit aux appareils, soit à l'entreprise elle-même (panne d'appareils de mesures, dysfonctionnement ou arrêt accidentel d'une unité de l'entreprise, ...) et parfois même d'une mauvaise météorologie qui rend le travail très astreignant. De plus, nous devons toujours tenter de "prévoir l'imprévisible" et d'avoir dans le laboratoire mobile un matériel susceptible de convenir à tout type de situation (trappe de prélèvement hors norme, cheminée difficile d'accès, ...) qui peut entraîner la présence d'équipements insolites allant d'une collection de fusibles, d'un fer à souder, d'un sceau de cimentier jusqu'à un escabeau de deux mètres, sans compter le matériel conventionnel qui nous permet de respecter les consignes de sécurité de certaines entreprises (ligne de vie, harnais, détecteur de monoxyde de carbone, ...).

Enfin, dans ce travail, nous avons aussi réalisé la modélisation du devenir des polluants issus d'un panache industriel dans quatre cas académiques représentant chaque saison de l'année afin de nous permettre de comparer son évolution. Pour cela, nous avons utilisé un modèle de simulation de panache dans l'atmosphère (RPM IV) fourni par l'Agence de la Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US-EPA). Nous avons bien entendu constaté que la dispersion des polluants issus d'un panache industriel dépendait de la classe de stabilité de l'atmosphère et de la vitesse du vent. De plus, nous avons montré que la concentration d'ozone formé à cause de ce panache dépendait fortement des concentrations en monoxyde d'azote déversé par ce panache ainsi que des concentrations présentes en hydrocarbures. Bien entendu, nous comptons approfondir les possibilités de ce modèle en réalisant des études de sensibilité pour ensuite modéliser des cas réels de panache.

Ce travail procure une méthode de quantification des rejets industriels gazeux en donnant un descriptif détaillé d'un laboratoire mobile de prélèvement et d'analyse d'effluents polluants gazeux. Il apporte aussi des données quantitatives fiables de plusieurs

composés nocifs d'émissions polluantes pour différents type d'industrie. Ces données serviront alors à l'alimentation de modèles de simulation de la troposphère dont les résultats aideront à établir l'effet des stratégies de contrôle portant sur les rejets polluants.

Nous envisageons de poursuivre nos mesures sur sites industriels, notamment dans l'usine sidérurgique afin d'obtenir une banque de données complète. De plus, nous voulons mettre à profit les résultats de ce travail en les utilisant comme bases de données pour modéliser les émissions d'un process industriel connaissant son type de fonctionnement. Bien entendu, cette étude servira également de données d'entrée à la modélisation de panaches et de la troposphère.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

ACADEMIE DES SCIENCES,

« Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère »,

Essai d'évaluation scientifique, Rapport n° 30, (Ed. Tec./Doc. Lavoisier), 1993

AFNOR, Association Française de Normalisation,

« Mesure du débit des fluides dans les conduites fermées »,

Normalisation Française X 10 - 112, 1977

AFNOR,

« Qualité de l'air, émissions des sources fixes »,

Normalisation française X 43 - 300, 1986

AGENCE FRANÇAISE POUR LA MAITRISE DE L'ÉNERGIE ET LES TRANSFORMATEURS,

« L'incinération d'ordures ménagères avec récupération de chaleur, état des réalisations en France »,

Pollution Atmosphérique, IV, p 131 - 135, 1990

ALLARY A,

« L'action en matière de lutte contre la pollution atmosphérique »,

Galvano-organo traitements de surface, 611, p 975 - 976, 1990

ALLEGRIANI I, DE SANTIS F, DI PALO V, FEBO A, PERRINO C, POSSANZINI M, LIBERTI A,

« Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere »,

The Science of the Total Environment, 67, p 1 - 16, 1987

AUBRY P, LAURENT D, LOMBARD E, SOISSON L, THENARD P, TOURRES D, TOUSSAINT M,

« Emissions d'oxydes d'azote des raffineries françaises »,

Pollution Atmosphérique, IV, p 100 - 117, 1983

BARDE P,

« Laboratoire mobile au service de l'environnement »,

Analisis Magazine, 21, 9, p M15 - M16, 1993

BARTAIRE JG,

« La politique de la Commission des Communautés Européennes en matière de la pollution atmosphérique »,

TSM, génie urbain, génie rural, 7 - 8, p 385 - 389, 1991

BATES DV,

« Adverse health impacts of air pollution - continuing problem »,

X^{ème} Congrès Mondial de l'Air Pur, Helsinki, Vol. 4, 1995

BENKOVITZ CM,

« Compilation of an inventory of anthropogenic emissions in the United States and Canada »,

Atmos. Environ., 16, 6, p 1551 - 1563, 1982

BENSON SW

« Thermochemical kinetics »

Wiley : New York, 1968

BOUSCAREN MR,

« Corinair Inventory »,

Commission of the European Community, CITEPA, 1992

BOUSCAREN MR, LEYGONIE M,

« Le programme Européen CORINAIR »,

Pollution Atmosphérique, 124, p 445, 1994

BOWMAN CT,

« Control of combustion generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation »,

XXIVth Symposium International on Combustion/The Combustion Institute, p 859 - 878, 1992

CAHIER TECHNIQUE de la DIRECTION de l'EAU et de la PREVENTION des POLLUTIONS et des RISQUES,

« La mesure en continu des émissions de polluants à l'atmosphère »,

Ministère de l'Environnement, n° 28, 1990

CALLAIS M,

« Etude des rejets atmosphériques, des cendres et des rejets liquides émis par une usine d'incinération d'ordures ménagères »,

2108303 - 10750601 - DV, AINF de Créteil, 1996

CALLAIS M,

« Etude des rejets atmosphériques et des cendres produits par une usine d'incinération d'ordures ménagères »,

2108051 - 10750600 - DV, AINF de Créteil, 1997

CANH DQ,

« Bilan de trente ans de lutte contre la pollution atmosphérique (1960 - 1990) »,

TSM, génie urbain, génie rural, 12, p 635 - 641, 1992

CARMICHAEL GR, PETERS LK, KITODA T,

« A second generation model for regional-scale transport/chemistry/deposition »,

Atmos. Environ., 20, 1, p 173 - 188, 1986

CARTER WPL, WINER AM, PITTS JN,

« Effet of peroxyacetylnitrate on the irradiation of photochemical smog »,

Environ. Sci. Technol., 15, 7, p 831 - 834, 1981

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 des Sciences et Technologies de Lille, juin 1990

CAZIER F, DECHAUX JC, DEVYNCK, DUVEAU O, GHANDOUR H, NOLLET V, VOLCKAERT F,

« Quantification des émissions polluantes industrielles par mesures directes aux sources dans la zone du Dunkerquois : Procédé expérimental et résultats »,

Colloque du Programme Environnement du CNRS, Cachan 1993

CCFA, Comité des Constructeurs Français de l'Automobile,

« Parc automobile français de 1996 »,

Ed. CCFA, 1997

CITEPA, Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique,

Rapport : « Inventaire des émissions françaises en 1985 de composés organiques volatils », Paris, 1988

CITEPA,

« Études documentaires »,

Ed. CITEPA, 113, 1994

CODDEVILLE P,

« Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : - étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation Lagrangienne, - évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante »,

Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, juillet 1989

CODDEVILLE P, GUILLERMO R, HOUDRET JL, DECHAUX JC, CAZIER F, ZIMMERMANN V, BELIN C,

« Lutte contre les oxydants photochimiques. Campagne de Fos Berre »,

Rapport final dans le cadre de la convention avec le Ministère de l'Environnement n° S.87.153.0.0., 1987

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

COX RA, ROFFEY MJ,

« Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide »,

Environ. Sci. Technol., 11, p 900 - 906, 1977

CURULLA A,

Hartmann et Braun, Salon Pollutec,

Communication privée, Lyon 1996

DARNALL KR, LLOYD AC, WINER AM, PITTS JN,

« Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical »,

Environ. Sci. Technol., 10, p 692, 1976

DE KERMIKRI I,

« L'air des villes rend bien malade »,
La Recherche, 279, 26, p 884, 1995

DE SOETE GG,

« Mécanismes de formation et de réduction des oxydes d'azote dans la combustion »,
Rev. Gén. Therm. Fr., 330 - 331, p 353 - 373, 1989

DECHAUX JC, F. CAZIER F, V. NOLLET N, MAZZUCA M

« Mesures directes des émissions polluantes des sources industrielles fixes dans le Nord de la France »
Xth World Clean Air Congress, 1995

DECHAUX JC, NOLLET V, CAZIER F, VOLCKAERT F (a),

« Input - output modeling data relationship for computer simulation of photochemical oxidants : some relevant exemples in urban - industrial areas »,
NATO ASI Series, Partnership Sub-Serie, 2. Environment, Vol 8, p 261 - 275,
Ed. Ivo Allegrini and Franco De Santis, 1996

DECHAUX JC, MAZZUCA M, CAZIER F, GHANDOUR H, BUICHE I (b),

« Recherche sur les limites et les conditions de fiabilité des mesures sur les rejets atmosphérique d'installations industrielles »,
Rapport du travail effectué dans le cadre de la convention entre l'AINF et l'USTL, 1996

DEGOBERT P,

« Automobile et pollution »,
Ed. Technip, 1992

DEHEUL A,

« Conduite de four à la cimenterie d'Origny par analyse continue de NO dans les fumées »,
Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, 750, 5, p 258 - 261, 1984

DERIENNIC F, RICHARDSON S, MOLLIE A, LELLOUCH J,

« Short-term effects of sulfur dioxide pollution on mortality in two French cities »,
Int. J. Epidemiol., 18, p 186 - 187, 1989

DEVYNCK P,

« Quantification des émissions polluantes primaires, industrielles et urbaines, dans la région du Dunkerquois par mesures directes aux sources »,
DEA de Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, USTL, 1993

DOUAUD A,

« Quels carburants pour la ville ? »,
IFP, Congrès SIA, Lille, 1994

DUVEAU O,

« Quantification des émissions polluantes primaires industrielles et urbaines, dans la région du Dunkerquois, par mesures directes aux sources »,
DEA de Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité, USTL, 1994

ELICHEGARAY C,

« Pollution de l'air et effet de serre »,
Bulletin d'information de l'Agence pour la Qualité de l'Air, 4, 1989

ENERGIE PLUS,

« Contrôler la combustion et mesurer les polluants »,
Energie Plus, 140 supplément, p 30 - 36, 1995

ENERGIE PLUS,

« L'arrêté du 1^{er} mars 1993 a été annulé »,
Energie Plus, 176, p 6 - 7, 1996

FAHRNI HP, « Usine d'incinération des ordures ménagères et pollution atmosphérique : bilan actuel », Pollution Atmosphérique, IV, p 247 - 251, 1991

FENIMORE CP, JONES GW,

« Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames »,
XIII^e Symposium on Combustion, Pittsburg, p 373, 1971

FERGUSON DM, HORWOOD LJ,

« Parental smoking and respiratory illness during early childhood : a six years longitudinal study »,
Pediatr. Pulmonol., 1, p 99 - 106, 1985

FINLAYSON BJ, PITTS JN,

« Photochemistry of the polluted troposphere »,
Sciences, 192, p 111, 1976

FINLAYSON-PITTS BJ, PITTS JN,

« Atmospheric Chemistry : fundamentals and experimental techniques »,
Wiley Interscience Ed., 1986

FOSTER P, LAFFOND M, LAHLOU M,

« Etudes des émissions de composés organiques engendrés par la combustion du fuel domestique dans une chaudière »
Pollution Atmosphérique, VII, p 197 - 203, 1985

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, 1996

GALLET JP,

Service Energie et Environnement d'une entreprise sidérurgique,
Communication privée, 1997

GALLOO JC,

« Pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques : étude sur le terrain et par simulation numérique au moyen d'un modèle LAGRANGIEN »,
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, mai 1985

GARREC JP,

« Evolution de la pollution atmosphérique en France. De la pollution locale à la pollution globale »,

Ann. Géogr., 572, p 359 - 365, 1993

GARREC JP,

« La bio-indication végétale de la pollution atmosphérique »,

Colloque : Enjeux et acteurs de la qualité de l'air et réflexions euro-régionales,

Communauté Urbaine de Dunkerque, 1996

GEAR CW,

« The automated integration of ordinary differential equations »,

Communication Assoc. Computing Machinery, 14, 3, p 176 - 179, 1971

GERY MW, WHITTEN GZ, KILLUS JP, DODGE MC,

« Development and testing of the Carbon-Bond IV Mechanism for Urban and Regional Modeling »,

US Environmental Protection Agency, EPA-600/3-88-012, 1988

GERY MW, WHITTEN GZ, KILLUS JP, DODGE MC,

« A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling »

J. Geophys. Res., 94, D10, p 12925 - 12956, 1989

GHANDOUR H,

« Analyse et quantification des émissions polluantes de composés organiques volatils d'origines industrielles par mesures directes aux sources »,

Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, avril 1997

GIRARDET F, CONNOR M,

« Qualité de l'air en France, Bilan 1993 »,

Cités dans Ministère de l'Environnement, 1994

GOINGS SAJ, KULLE TJ, BASCOM R, SAUDER LR, GREEN DJ, HEBEL JR, CLEMENTS ML,

« Effect of nitrogen dioxide exposure on susceptibility to influenza a virus infection in healthy adults »,

Am. Rev. Respir. Dis., 139, p 1075 - 1081, 1989

GOMBERT G,

« Bilan de la pollution de l'air en France en 1992 »,

TSM, 4, p 209 - 212, 1994

GUTFREUND PD, MORRIS RE ^(a),

« Air Quality Impact Assessment of Emissions from the Proposed Platform Gail of Chevron USA, Inc. »,

Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-84/178, 1984

GUTFREUND PD, MORRIS RE ^(b),

« Air Quality Impact Assessment of Emissions from the Proposed Expansion of the Carpinteria Gas Plant of Chevron USA, Inc. »,

Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-84/122, 1984

GUTFREUND PD, MORRIS RE,

« Development of RPM-Urban, and Performance Evaluation in the Southern California OCS and Urban Environment »,

Air Pollution Control Association annual meeting, paper 85-23.2, 1985

HARRISON RM, PERRY R,

« Handbook of air pollution analysis »

Chapman and Hell Ltd, University Press, Cambridge, 1986

HERZ O, STROEBEL R, SOMMER M,

« La mesure de la pollution atmosphérique. L'expérience française »,

Pollution Atmosphérique, 144, p 40 - 49, 1994

HOUDE J, CASQUIN JM, DEHOUE D, VANZIELEGHEM L,

« Compte rendu de mesures effectuées aux rejets à l'atmosphère d'un four à clinker »,

Rapport OM 860 7773, AINF de Seclin, 1995

IVERACH D, KIROV NY, HAYNES B,

« The formation of nitric oxide in fuel-rich flames »,

Comb. Sci. and Technol., 8, p 159, 1973

JACOB P, TAVANRES TM, KLOCKOW D,

« Methodology for the determination of gaseous hydrogen peroxide in ambient air »,

Fresenius Z. Anal. Chem., 325, p 359, 1986

JEAN AA, KNOEPFLIN C,

« Co-combustion d'ordures ménagères et de résidus de broyage automobile »,

Energie Plus, 154 supplément, p 18 - 22, 1995

JET PROPULSION LABORATORY,

« Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling »,

Passadena, California, JPL Publication, avril 1997

JOUMARD R, LAMUER C, LAMBERT J, TRIPIANA F,

« Politiques de transport et qualité de l'air dans les agglomérations, synthèse et études de cas »,

INRETS (doc. provisoire), 1995

KASIBHATLA PS, PETERS LK,

« Numerical simulation of transport from a point source : error analysis »

Atmos. Environ., 24A, 3, p 693 - 702, 1990

KINNEY PL, WARE JH, SPENGLER JD, DOCKERY DW, SPEIZER FR, FERRIS BG,

« Short term pulmonary function change in association with ozone levels »,

Am. Rev. Respir. Dis., 139, p 56, 1989

KLEIN G,

« Désulfuration et dénitrification des fumées issues des fours verriers »,

L'industrie Céramique et Verrière, 908, p 661 - 664, 1995

KUCERA V, FITZ S,

« Direct and indirect air pollution effects on materials including cultural monuments », *Water, Air and Soil Pollution*, 85, p 153 - 165, 1995

LAMELOISE P, THIBUT G, PETIT-COVIAUX F,

« La modernisation du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en Ile de France 1989 - 1993 »,

Pollution Atmosphérique, VII, p 418 - 429, 1991

LAMELOISE P,

« Prise en compte des normes dans l'élaboration d'une stratégie de surveillance de la qualité de l'air »,

Pollution Atmosphérique, 144, p 83 - 85, 1994

LE REST Y,

« Quelles mesures pour une combustion de qualité ? »,

APAVE, 1994

LEDUC D, DE VUYST P, YERNAULT JC,

« Toxicité respiratoire des polluants atmosphériques »,

Rev. Mal. Resp., 12, p 13 - 23, 1995

LERIQUET Y,

« Essais comparatifs à la centrale du Havre de chaînes d'analyse en continu de SO₂, NO et O₂ à l'émission de novembre 1985 à avril 1986 »,

Pollution Atmosphérique, VII, p 243 - 250, 1987

LERIQUET Y, LANDRAULT V,

« Essais comparatifs à la centrale du Havre d'analyses en continu de SO₂, NO et O₂ à l'émission, deuxième campagne de février à juin 1987 »,

Pollution Atmosphérique, IV, p 213 - 245, 1989

LIU MK, DURRAN D, MUNDKUR P, YOCKE M, AMES J,

« The chemistry, dispersion, and transport of air pollutants emitted from fossil fuel power plants in California : Data analysis and emission impact model »,

Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP - 76/018, 1976

LOIBL W, ORTHOFER R, WIWARTER W,

« Disaggregated emission inventory for anthropogenic NMVOC »,

Atmos. Environ., 27A, 16, p 2575 - 2590, 1993

LOGAN WPB,

« Mortality in the London fog incident, 1952 »,

Lancet, 1, p 336 - 338, 1953

LÜBKERT B, DE TILLY S ^(a),

« The OECD - map emission inventory for SO₂, NO_x, and VOC in Western Europe »,

Atmos. Environ., 23, 1, p 3 - 15, 1989

LÜBKERT B, ZIEROCK KH ^(b),

« European emission inventories - a proposal of international workharing »,

Atmos. Environ., 23, 1, p 37 - 48, 1989

MAFFIOLO G, DUBOIS J,

« Etude comparative sur sites de cinq types d'analyseurs de dioxyde de soufre ou d'indice de pollution gazeuse dans l'air ambiant »,
Nuisances et Environnement, Hors Série, Journées Internationales de l'Anti Pollution, 1975

MAFFIOLO G, LERQUIER Y, DUBOIS J,

« Etude comparative en laboratoire et sur site de quatre analyseurs de dioxyde de soufre dans l'air ambiant »,
Pollution Atmosphérique, IV, p 89 - 93, 1982

MALLET M,

« Les laboratoires mobiles de mesures des émissions polluantes à l'atmosphère »,
Revue Technique APAVE, 266, p 22 - 24, 1994

MALTE PC, PRATT DT,

« The role of energy-releasing kinetics in NO_x formation : fuel lean, jet-stirred CO-air combustion »,
Comb. Sci. and Technol., 9, p 221, 1974

MARTIN G,

« Techniques de réduction des oxydes d'azote issus de la combustion des fuels lourds et des résidus pétroliers »,
IFP, Techniques d'Applications Energétiques, RL 30 - GM/CL, décembre 1993

MAZZUCA M, GHANDOUR H, CAZIER F, BUICHE I, DECHAUX JC,

« Composés organiques volatils et oxydes d'azote liés aux phénomènes de combustion d'origine industrielle : analyse et quantification par mesures directes aux sources »,
The Combustion Institute : Réunion Commune Section Française et Belge, 1997

MAZZUCA M, GHANDOUR H, CAZIER F, NOLLET V, DUVEAU O, CASQUIN JM, HOUDE J, ZASINA M, DECHAUX JC,

« Validation d'un système mobile d'analyse d'effluents gazeux industriels »,
accepté au XIth World Clean Air and Environment Congress, Durban, 1998

MELLENDEZ J, DE CASTRO AJ, LOPEZ F, MENESES J,

« Spectrally selective gaz cell for electrooptical infrared compact multigas sensor »,
Sensors and Actuators A, 46 - 47, p 417 - 421, 1995

MINISTERE de l'ENVIRONNEMENT,

« Qualité de l'air en France, Bilan 1993 »,
Direction de la prévention des pollutions et des risques, 1994

MIZIER MO,

« Mesures de pollution »,
Mesures, p 7 - 20, 1983

MIZIER MO,

« Détection des gaz à l'émission : Pollution, faites la mesure à la source »,
Mesures, p 31 - 44, 1990

MÖLLER D,

« Kinetic model atmospheric SO₂ oxidation based on published data », *Atmos. Environ.*, 20, 1, p 173 - 188, 1986

MORIN C, DOMONT A,

« Pollution atmosphérique et santé », *La Gazette Médicale*, 103, 8, 1996

MORRIS RE, STEWART DA, YOCKE MA,

« User's guide to the Reactive Plume Model (RPM II) », *Systems Applications International*, San Rafael, California, SYSAPP-88/130, 1988

MOTSCH M,

« Contrôles des rejets à l'atmosphère », *Chimie Magazine*, p 33 - 36, mars 1988

NOLLET V,

« Simulation numérique de 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

NOLLET V, DECHAUX JC, VOLACKAERT F,

« Simulation numérique de l'impact de la nature des composés organique volatils sur l'ozone troposphérique », *IXth World Clean Air Congress, Atmospheric Chemistry, Vol 2, IU - 804*, 1992

OCDE,

Rapport : « Photochemical smog : contribution of Volatile Organic Compounds », *Ed. OCDE, Paris*, 1982

OCDE,

« L'état de l'environnement », *Ed. OCDE, Paris*, 1991

OLIER JPh, ALLARY A, MILHAU A, SEMINEL M ^(a)

« Réduction des pollutions atmosphériques émises par les installations de combustion et les usines d'incinération d'ordures ménagères », *Réseaux et Chaleur*, 3, p 30 - 40, 1989

OLIER JPh, ALLARY A, MILHAU A, SEMINEL M ^(b)

« La prévention de la pollution atmosphérique produite par l'incinération des ordures ménagères », *TSM L'eau*, 9, p 491 - 497, 1989

OMS,

« Air quality guidelines for Europe », *WHO Regional Publications, European Series*, 23, 1987

PASQUILL F, GIFFORD FA, TURNER D,

« The estimation of the dispersion of windborne material », *Meteorol. Mag.*, 90, 1063, p 33 - 49, 1961

PERRET R,

« Techniques de mesures des polluants gazeux à l'émission »,
Pollution Atmosphérique, I, p 43 - 53, 1986

PERRET R,

« Etude des différentes techniques utilisables pour la surveillance en continu des rejets atmosphériques de COV »,
INERIS, 1992

POUCHERT CJ,

« FT-IR vapor phase »,
The Aldrich library of FT-IR spectra, Edition I, Vol. 3, Aldrich Chemical Compagny, Inc.,
1989

POULLEAU J,

« La mesure des émissions de COV »,
Pollution atmosphérique, X, p 29 - 39, 1994

RHOADS RG,

« Effects of chemistry and meteorology on ozone control calculations using siml trajectory nodels and the EKMA procedure »
Office Quality Planning and Standards Resaerch Triangle Park, Ed. North Carolina, 27711,
1981

RIPLINGER B,

Hartmann et Braun,
Communication privée, 1995

ROTH PM, LIU MK, STEWART DA, MORRIS RE, MYERS TC,

« Evaluation of the Impacts of NO_x Emissions from the Proposed Montezuma Generating Stations on Oxidant Concentrations in an Arc Between Lodi and Stockton »,
Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-81/065, 1981

ROTHMAN LS, GANACHE RR, GOLDMAN A, BROWN LR, TOTH RA, PICKETT HM, POYNTER RL, FLAUD JM, CAMY-PEYRET C, BARBE A, HUSSON N, RINSLAND CP, SMITH MAH,

« The HITRAN database, 1986 edition »,
Applied Optics, 26, 19, p 4058 - 4097, 1987

RIGAL C,

« Autosurveillance de l'environnement à l'agglomération de Sollac Fos »
La revue de Métallurgie CIT, p 348 - 353, 1996

RUSSELL SH, ROBERTS JE,

« Oxides of nitrogen : formation and control in ressource recovery facilities »,
J. of Energy Ressources Technology, 107, p 284 - 288, 1985

SCHÄFER K, HAUS R, HELAND J, HAAK A,

« Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR »,
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99, 3, p 405 - 411, 1995

SCHEFFE RD,

« VOC/NO_x Point Source Screening Tables »,

US Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, A-88-04, 1988

SEMB A,

« Sulfur emission in Europe »,

Atmos. Environ., 12, p 455 - 460, 1978

SEXTON K, WESTBERG H,

« Photochemical ozone formation from petroleum refinery emissions »,

Atmos. Environ., 17, 3, p 467 - 475, 1983

SHY CM, GOLDSMITH JR, HACKEY JD, LEBOWITZ MD, MENDEL DB,

« Health effects of air pollution »,

ATS News, 6, p 1 - 63, 1978

SILLMAN S, LOGAN JA, WOFSY SC,

« The sensitivity of ozone to nitrogen and hydrocarbons in regional ozone episodes »

J. Geophys. Res., 95, D2, p 1837 - 1851, 1990

STEPHENS ER,

Advances in Environment Sciences and Technologies, 1, p 119 - 149, New York, 1969

STEWART DA, LIU MK,

« Development and application of a Reactive Plume Model »,

Atmos. Environ., 15, 10/11, p 2377 - 2393, 1981

TESCHE TW, WHITTEN GZ, YOCKE MA, LIU MK,

« Theoretical, numerical, and physical techniques for characterizing power plant plumes »,

Electric Power Research Institute Topical Report, EPRI EC-44, 1976

TESCHE TW, MORRIS RE,

« Estimated Onshore Oxidant Impacts from Reentry at the Chevron, USA Caliente Well in the Santa Barbara Channel »,

Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-83/101, 1983

TESCHE TW,

« Formulation and application of the Reactive Plume Model »,

Systems applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP - 85/151, 1985

TILDEN JW, SEINFELD JH,

« Sensitivity analysis of a mathematical model for photochemical air pollution »,

Atmos. Environ., 16, 6, p 1357 - 1364, 1982

TORRES-ORDONEZ RJ, WALL TF, LONGWELL JP, SAROFIM AF,

« Sulfur retention as CaS (s) during coal combustion: a modelling study to define mechanisms and possible technologies »,

Fuel, 72, 5, p 633 - 643, 1993

TUAZON EC, WINER AM, GRAHAM RA, PITTS JN,

« 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.*, 15, 10, p 1237 - 1239, 1981

TYMEN G, FOLL A, HENAFF P, LAIZNE JP,

« Impact sur l'environnement d'une usine de traitement de résidus urbains : cas de l'UIOM de Brest », *Pollution Atmosphérique*, IV, p 153 - 166, 1990

UNITED KINGDOM PHOTOCHEMICAL OXIDANTS REVIEW GROUP,

« Ozone in the United Kingdom, 1993 »
Third report, 1993

US-EPA,

« Compilation of air emission factors »,
AP-42, 1973

US-EPA,

« Procedures for emission inventory preparation »,
Vol 2, « Point sources », 450/4-81-026B, 1981

US-EPA,

« User's guide for the Urban Airshed Model »,
EPA-450/4-90-007, 1990

US-EPA,

« Emission inventory requirements for photochemical air quality simulation models »,
Vol 2, EPA-454/R-92-026, 1992

VELDT C,

« Emission inventories of some urban regions in Southern Europe »,
TNO Report, 86-229, Apeldoorn, 1986

VILA GUERAU DE ARELLANO J, TALMON AM, BUILTJES PJH,

« The influence of turbulence on chemical reaction in the atmospheric boundary layer »,
Atmos. Environ., 24A, p 2237 - 2246, 1990

VEILLEROT M,

« Contribution des émissions de composés organiques volatils d'une usine de construction automobile à la formation de l'ozone troposphérique »,
Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, avril 1996

VOLCKAERT F,

« Dosages spectroscopiques du peroxyde d'hydrogène et de diverses formes oxydées de l'azote dans la troposphère, fiabilité de ces méthodes. Impacts par simulation numérique : conception de diagrammes isopleths généralisés »,
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, mars 1993

XELLER H,

« Réduction des émissions de NO_x par l'utilisation d'un brûleur étagé avec recirculation de gaz du préchauffeur »,
Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, 769, p 385 - 391, 1987

YOCKE MA, STEWART DA, JOHNSON J, FROST RJ,

« Evaluation of Plume Modeling Techniques for Estimating Short-Term NO₂ Concentration Impacts from Point Sources »,
Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-79/090R, 1979

YOCKE MA, STEWART DA, JOHNSON J, FROST RJ,

« Volume II. Evaluation of Short-Term NO₂ Plume Models for Point Sources : Data Volume »,
Systems Applications, Inc., San Rafael, California, SYSAPP-80/159, 1980

YONEMURA S, IWAGANI N,

« Infrared absorption measurement of carbon monoxide column abundance over Tokyo »,
Atmos. Environ., 30, 22, p 3697 - 3703, 1996

YOUNES M,

« Update and revision of WHO air quality guidelines for Europe »,
WHO, 10^{ème} Congrès Mondial de l'Air Pur, Helsinki, 1995

WHITTEN GZ, HOGO H

« Mathematical modeling of simulated photochemical smog »
Systems Applications, Inc., San Rafael, California, EPA 600/3-77-011, 1977

WHITTEN GZ, HOGO H

« User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package »
Rapport US-EPA 60018-78-014a, 1987

WHITTEN GZ, KILLUS HH, KILLUS JP

« The carbon bond mechanism : a condensed kinetic mechanism for photochemical smog »
Environ. Sci. Technol., 14, 6, p 690 - 700, 1980

WOLFRUM J,

Chem. Ing. Tech., 44, p 656, 1972

ZELDOVICH YAB,

« The oxidation of nitrogen in combustion and explosions »,
Acta Physicochimica USSR, 21, p 577 - 628, 1946

ZIMMERMAN V,

« Simulation numérique de la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques dans la troposphère : validation d'un modèle physico-chimique et études des caractéristiques structurales et cinétiques des mécanismes chimiques associés »,
Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, juin 1989

ANNEXE

Le Carbon Bond IV est un mécanisme condensé fondé sur la réactivité des carbones liés indépendamment dans une molécule (*WHITTEN GZ et al., 1980*). Par exemple, le butane, le but-1-ène et le butyraldéhyde qui possèdent des carbones simplement liés qui seront traités comme des espèces uniques appelées PAR pour "atome de carbone PARaffinique".

De plus, ce mécanisme respecte la conservation de l'équilibre massique du carbone et la représentation des propriétés cinétiques des mélanges d'hydrocarbures. Le poids moléculaire des hydrocarbures de toutes les classes de ce mécanisme n'a donc pas besoin d'être estimé et il y a moins de paramètres fixés de façon arbitraire.

Il existe huit familles de réactivités des hydrocarbures selon le type de liaisons C-C existant (*WHITTEN GZ et al., 1977*) :

- les paraffines (PAR),
- les oléfines (OLE),
- les éthyléniques (ETH),
- les isoprènes (ISOP),
- les formaldéhydes (FORM),
- les acétaldéhydes (ALD2),
- les mono-alkylbenzènes (TOL),
- les multi-alkylbenzènes (XYL).

Les carbones d'une molécule donnée seront alors répartis dans chaque famille de réactivité. Par exemple, pour le propylène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$), 3 ppmC de propylène donneront 1 ppmC de liaison paraffinique (PAR) et 2 ppmC de liaison double oléfinique (OLE). Une moyenne de l'ensemble des paramètres de vitesse des réactions dans chaque groupe de liaison est alors réalisable.

Le degré de paramétrisation peut être effectué en tenant compte des cinétique des familles de molécules et est déterminé sur les bases des cinétiques des molécules (*WHITTEN GZ et al., 1987*). De plus, ces paramétrisations sont ensuite validées en chambre de simulation (*GERY MW et al., 1989*). Ce concept date de 1968 lorsque BENSON SW a présenté une méthode pour estimer les données thermodynamiques qu'il a fondé sur les propriétés des carbones et sur leur type de liaison.

Reaction				Rate constant (298 K) (ppm ⁻ⁿ .min ⁻¹)		E/R (K)
1	NO ₂	+ hv	→	NO + O (3P)		
2	O (3P)		→	O ₃	4 323 000	-1 175
3	O ₃	+ NO	→	NO ₂ + O ₂	26,64	1 370
4	NO ₂	+ O (3P)	→	NO + O ₂	13 750	0
5	NO ₂	+ O (3P)	→	NO ₃	2 309	- 687
6	NO	+ O (3P)	→	NO ₂	2 438	- 602
7	NO ₂	+ O ₃	→	NO ₃ + O ₂	0,04731	2 450
8	O ₃	+ hv	→	O (3P)		
9	O ₃	+ hv	→	O (1D)		
10	O (1D)		→	O (3P)	424 600	- 390
11	O (1D)	+ H ₂ O	→	2 OH	3,26	0
12	O ₃	+ OH	→	HO ₂	100	940
13	O ₃	+ HO ₂	→	OH	3	580
14	NO ₃	+ hv	→	0,89 NO ₂ + 0,89 O (3P) + 0,11 NO		
15	NO ₃	+ NO	→	2 NO ₂	44 160	- 250
16	NO ₃	+ NO ₂	→	NO + NO ₂	0,5901	1 230
17	NO ₃	+ NO ₂	→	N ₂ O ₅	1 853	- 256
18	N ₂ O ₅	+ H ₂ O	→	2 HNO ₃	1,9.10 ⁻⁶	0
19	N ₂ O ₅		→	NO ₂ + NO ₃	2,776	10 900
20	NO	+ NO	→	2 NO ₂	0.00015	-530
21	NO + NO ₂	+ H ₂ O	→	2 HONO	3.10 ⁻⁸	6 342
22	OH	+ NO	→	HONO	9 799	- 806
23	HONO	+ hv	→	OH + NO		
24	OH	+ HONO	→	NO ₂	9 770	0
25	HONO	+ HONO	→	NO + NO ₂	0,00002	0
26	OH	+ NO ₂	→	HNO ₃	16 820	- 713
27	OH	+ HNO ₃	→	NO ₃	217,9	-1 000
28	HO ₂	+ NO	→	OH + NO ₂	12 270	- 240
29	HO ₂	+ NO ₂	→	PNA	2 025	- 749
30	PNA		→	HO ₂ + NO ₂	5,115	10 121
31	OH	+ PNA	→	NO ₂	6 833	- 380
32	HO ₂	+ HO ₂	→	H ₂ O ₂	4 144	-1 150
33	HO ₂ + HO ₂	+ H ₂ O	→	H ₂ O ₂	0,2181	- 5 800
34	H ₂ O ₂	+ hv	→	2 OH		
35	OH	+ H ₂ O ₂	→	HO ₂	2 520	187
36	OH	+ CO	→	HO ₂	322	0
37	FORM	+ OH	→	HO ₂ + CO	15 000	0
38	FORM	+ hv	→	2 HO ₂ + CO		
39	FORM	+ hv	→	CO		
40	FORM	+ O (3P)	→	OH + HO ₂ + CO	237	1 550

			Reaction				Rate constant (298 K) (ppm ⁻ⁿ .min ⁻¹)	E/R (K)
41	FORM	+ NO ₃	→ HNO ₃	+ HO ₂	+ CO	0,93	0	
42	ALD2	+ O (³ P)	→ C ₂ O ₃	+ OH		636	986	
43	ALD2	+ OH	→ C ₂ O ₃			24 000	- 250	
44	ALD2	+ NO ₃	→ C ₂ O ₃	+ HNO ₃		3,7	0	
45	ALD2	+ hv	→ FORM	+ XO ₂	+ CO + 2 HO ₂			
46	C ₂ O ₃	+ NO	→ FORM	+ XO ₂	+ HO ₂ + NO ₂	28 200	180	
47	C ₂ O ₃	+ NO ₂	→ PAN			13 700	- 380	
48	PAN		→ C ₂ O ₃	+ NO ₂		0,0254	13 500	
49	C ₂ O ₃	+ C ₂ O ₃	→ 2 FORM	+ 2 XO ₂	+ 2 HO ₂	3 700	0	
50	C ₂ O ₃	+ HO ₂	→ 0,79 FORM	+ 0,79 XO ₂				
			+ 0,79 HO ₂	+ 0,79 OH		9 600	0	
51	OH		→ FORM	+ XO ₂	+ HO ₂	21	1 710	
52	PAR	+ OH	→ 0,87 XO ₂	+ 0,13 XO ₂ N	+ 0,11 HO ₂			
			+ 0,11 ALD2	+ 0,76 ROR	- 0,11 PAR	1 203	0	
53	ROR		→ 1,10 ALD2	+ 0,96 XO ₂	+ 0,94 HO ₂			
			+ 0,04 XO ₂ N	+ 0,02 ROR	- 2,10 PAR	137 100	8 000	
54	ROR		→ HO ₂			95 440	0	
55	ROR	+ NO ₂	→			22 000	0	
56	OLE	+ O (³ P)	→ 0,63 ALD2	+ 0,38 HO ₂	+ 0,28 XO ₂			
			+ 0,3 CO	+ 0,2 FORM	+ 0,02 XO ₂ N			
			+ 0,22 PAR	+ 0,2 OH		5 920	324	
57	OLE	+ OH	→ FORM	+ ALD2	+ XO ₂			
			+ HO ₂	- PAR		42 000	- 504	
58	OLE	+ O ₃	→ 0,5 ALD2	+ 0,74 FORM	+ 0,33 CO			
			+ 0,44 HO ₂	+ 0,22 XO ₂	+ 0,1 OH			
			- PAR			0,018	2 105	
59	OLE	+ NO ₃	→ 0,91 XO ₂	+ FORM	+ ALD2			
			+ 0,09 XO ₂ N	+ NO ₂	- PAR	11,35	0	
60	ETH	+ O (³ P)	→ FORM	+ 0,7 XO ₂	+ CO			
			+ 1,7 HO ₂	+ 0,3 OH		1 080	792	
61	ETH	+ OH	→ XO ₂	+ 1,56 FORM	+ HO ₂			
			+ 0,22 ALD2			11 920	- 411	
62	ETH	+ O ₃	→ FORM	+ 0,42 CO	+ 0,12 HO ₂	0,0027	2 633	
63	TOL	+ OH	→ 0,08 XO ₂	+ 0,36 CRES	+ 0,44 HO ₂			
			+ 0,56 TO ₂			9 150	- 322	
64	TO ₂	+ NO	→ 0,9 NO ₂	+ 0,9 OPEN	+ 0,9 HO ₂	12 000	0	
65	TO ₂		→ HO ₂	+ CRES		250	0	
66	CRES	+ OH	→ 0,4 CRO	+ 0,6 XO ₂	+ 0,6 HO ₂			
			+ 0,3 OPEN			61 000	0	
67	CRES	+ NO ₃	→ CRO	+ HNO ₃		32 500	0	
68	CRO	+ NO ₂	→			20 000	0	
69	OPEN	+ hv	→ C ₂ O ₃	+ CO	+ HO ₂			
70	OPEN	+ OH	→ XO ₂	+ C ₂ O ₃	+ 2 HO ₂			
			+ 2 CO	+ FORM		44 000	0	
71	OPEN	+ O ₃	→ 0,03 ALD2	+ 0,62 C ₂ O ₃	+ 0,69 CO			
			+ 0,03 XO ₂	+ 0,7 FORM	+ 0,08 OH			
			+ 0,76 HO ₂	+ 0,2 MGLY		0,015	500	

			Reaction					Rate constant (298 K) (ppm ⁿ .min ⁻¹)		E/R (K)
72	XYL	+ OH	→ 0,7	HO ₂	+ 0,5	XO ₂	+ 0,2	CRES		
			+0,8	MGLY	+ 1,1	PAR	+ 0,3	TO ₂	36 200	- 116
73	MGLY	+ OH	→	XO ₂	+	C ₂ O ₃			26 000	0
74	MGLY	+ hv	→	C ₂ O ₃	+	CO	+	HO ₂		
75	ISOP	+ O (3P)	→ 0,6	HO ₂	+ 0,8	ALD2	+ 0,55	OLE		
			+0,5	XO ₂	+ 0,5	CO	+ 0,45	ETH		
			+0,9	PAR					53 200	0
76	ISOP	+ OH	→ 0,67	HO ₂	+ 0,4	MGLY	+ 0,2	C ₂ O ₃		
			+	ETH	+ 0,2	ALD2	+	XO ₂		
			+	FORM	+ 0,13	XO ₂ N			147 600	- 407,6
77	ISOP	+ O ₃	→	FORM	+ 0,4	ALD2	+ 0,55	ETH		
			+0,2	MGLY	+ 0,06	CO	+ 0,1	PAR		
			+0,44	HO ₂	+ 0,1	OH			0,019	1 912
78	ISOP	+ NO ₃	→	XO ₂ N					996	448
79	XO ₂	+ NO	→	NO ₂					12 000	0
80	XO ₂	+ XO ₂	→						2 000	- 1 300
81	XO ₂ N	+ NO	→						12 000	0
82	XO ₂	+ HO ₂	→						4 791	70
83	XO ₂ N	+ HO ₂	→						8 900	- 1 300
84	XO ₂ N	+ XO ₂ N	→						2 000	- 1 300
85	XO ₂ N	+ XO ₂	→						4 000	- 1 300
86	ISPD	+ OH	→ 1,565	PAR	+ 0,167	FORM	+ 0,713	XO ₂		
			+0,503	HO ₂	+ 0,168	MGLY	+ 0,334	CO		
			+0,273	ALD2	+ 0,498	C ₂ O ₃			49 660	0
87	ISPD	+ O ₃	→ 0,114	C ₂ O ₃	+ 0,15	FORM	+ 0,268	OH		
			+0,154	HO ₂	+ 0,85	MGLY	+ 0,064	XO ₂		
			+0,02	ALD2	+ 0,36	PAR	+ 0,225	CO	0,0105	0
88	ISPD	+ NO ₃	→ 0,357	ALD2	+ 0,282	FORM	+ 1,282	PAR		
			+0,925	HO ₂	+ 0,643	CO	+ 0,075	C ₂ O ₃		
			+0,075	HNO ₃					1,478	0
89	ISPD	+ hv	→ 0,333	CO	+ 0,067	ALD2	+ 1,033	HO ₂		
			+0,832	PAR	+ 0,90	FORM	+ 0,70	XO ₂		
			+0,967	C ₂ O ₃						
90	ISPD	+ NO ₂	→ 0,20	ISPD	+	XO ₂	+ 0,80	HO ₂		
			+0,20	NO	+ 0,80	ALD2	+ 2,4	PAR	0,00022	0

Nitric oxide	NO
Nitrogen dioxide	NO ₂
Nitrate radical	NO ₃
Dinitrogen pentoxide	N ₂ O ₅
Nitrous acid	HONO
Nitric acid	HNO ₃
Peroxyntiric (HO ₂ NO ₂)	PNA
Oxygen atom (singlet)	O (1D)
Oxygen atom (triplet)	O (3P)
Hydroxyl radical	OH
Water	H ₂ O
Ozone	O ₃
Hydroperoxy radical	HO ₂
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂
Carbon monoxide	CO
Formaldehyde (HCHO)	FORM
High molecular weight aldehydes (RCHO, R>H)	ALD2
Peroxyacyl radical (CH ₃ C(O)OO·)	C ₂ O ₃
Peroxyacyl nitrate (CH ₃ C(O)OONO ₂)	PAN
Paraffin carbon bond (C-C)	PAR
Secondary organic oxy radical	ROR
Olefin carbon bond (C=C)	OLE
Ethene (CH ₂ =CH ₂)	ETH
Toluene (C ₆ H ₅ -CH ₃)	TOL
Cresol and higher molecular weight phenols	CRES
Toluene-hydroxyl radical adduct	TO ₂
Methylphenoxy radical	CRO
High molecular weight aromatic oxidation ring fragment	OPEN
Xylene ((C ₆ H ₄ -(CH ₃) ₂)	XYL
Methylglyoxal (CH ₃ C(O)C(O)H)	MGLY
Isoprene	ISOP
Organic residue after isoprene reaction	ISPD
NO to NO ₂ operation	XO ₂
NO to nitrate operation	XO ₂ N

