



**Étude des émissions en molybdène
du site industriel Lyondell Chimie France
à Fos-sur-Mer
- MOLY -**

**Rapport d'étape :
Caractérisation à l'émission**

2014

Julien Dron, Philippe Chamaret
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
04 90 55 49 97
julien.dron@institut-ecocitoyen.fr
philippe.chamaret@institut-ecocitoyen.fr

Table des matières

I- Contexte.....	1
I-1- Problématique.....	1
I-2- Études antérieures.....	1
I-3- Objectifs de l'étude MOLY.....	2
II- Prélèvements à l'émission.....	3
II-1- Déroulement des prélèvements.....	3
II-2- Régimes des chaudières.....	4
II-3- Analyses et traitement des résultats.....	5
III- Caractéristiques des particules émises.....	7
III-1- Couleur et aspect des filtres prélevés.....	7
III-2- Quantité et distribution en taille des particules.....	7
IV- Minéralogie et microscopie.....	9
IV-1- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	9
IV-2- Minéralogie par diffraction des rayons X (DRX).....	11
V- Analyses chimiques élémentaires.....	13
V-1- Composition chimique élémentaire.....	13
V-2- Corrélations entre combustibles et émissions.....	17
V-3- Comparaison avec l'étude SOCOTEC 2012.....	18
VI- Conclusions.....	19
Bibliographie.....	21
Index des figures.....	23
Index des tableaux.....	25
Annexes.....	27

I- Contexte

I-1- Problématique

Dans le cadre de ses objectifs de réduction de ses émissions en particules, le site industriel de Lyondell Chimie France (LCF) à Fos-sur-Mer s'intéresse, en particulier, aux émissions de ses chaudières utilisées pour la production de vapeur en interne. Celles-ci sont alimentées par du gaz naturel (GN), du « waste gaz » (WG), et les fuel A et fuel B. Ces deux derniers sont issus des procédés de production de l'usine et se présentent sous forme liquide avant leur combustion dans les chaudières.

Les chaudières constituent la principale source d'émissions de particules et de COV du site. Trois chaudières sont concernées (SG1710, SG1711 et SG1713), la chaudière SG1712 étant alimentée exclusivement par des combustibles gazeux, elle ne constitue pas *a priori* une source majeure de particules. Le fuel B est issu de la préparation de catalyseur à base de molybdène (Mo) et entraîne l'émission de ce métal dans l'environnement. Ce métal serait à l'origine d'une part importante des émissions particulaires du site, dont il constituerait la part majoritaire. De plus, le Mo présente des propriétés CMR (substances cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction) de catégorie 2 pour sa forme oxydée MoO₃ (trioxyde de molybdène, règlement CE n° 1272/2008), car il est suspecté d'être cancérigène pour l'homme (confirmé chez l'animal) [INRS 2012]. Il provoque, par ailleurs, une sévère irritation des yeux et potentiellement des voies respiratoires [USNRC 2000]. Des dépassements enregistrés en 2009 par LCF conduisent, ainsi, l'industriel à étudier plus précisément ces rejets afin d'envisager des solutions permettant de réduire ses émissions de Mo et de particules en général.

I-2- Études antérieures

- En 2006, le bureau d'études BURGEAP a réalisé une étude d'impact du site industriel LCF à Fos-sur-Mer [BURGEAP 2006]. Celle-ci se base sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour divers composés et les données d'entrée incluent les émissions issues des chaudières, des torches d'urgence, des fours process, de l'incinérateur présent sur le site et des cuves de stockage. Les émissions canalisées, diffuses et fugitives sont calculées sur la base de mesures de l'année 2003, et leur diffusion à l'atmosphère selon les données météo de la station Météo-France d'Istres. Elles sont entrées dans le modèle ADMS-Urban (version 3) qui fournit une estimation de la diffusion des polluants dans l'atmosphère, ainsi qu'une évaluation de l'exposition de la population. Selon les résultats obtenus, seule la zone située à l'extrême est de la ville de Port-Saint-Louis-du-Rhône (quartier Gloria) serait exposée, à des concentrations relativement limitées. Toutefois, le caractère relativement ancien de cette étude ainsi que les nombreuses approximations faites dans les données d'entrée et la modélisation, incitent à une vérification des résultats par des mesures de terrain et la réactualisation des valeurs à l'émission.
- En 2012, la société SOCOTEC a été sollicitée pour des mesures à l'émission par impaction sur 3 classes de taille de particules ($> 10 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m} > x > 2,5 \mu\text{m}$; $< 2,5 \mu\text{m}$) [SOCOTEC 2012]. Les résultats détaillent l'ensemble des paramètres de fonctionnement, les résultats des concentrations mesurées pour 5 métaux (Mo, Na, Si, Ca, Fe), les émissions gazeuses. Les données sur la composition des fuels A et B avaient également été fournies par Lyondell Chimie France, et ont été portées à la connaissance de l'Institut Écociroyen dans le cadre du projet MOLY. Les résultats de ces travaux seront utilisés afin de comparer les résultats obtenus ici pour les mesures à l'émission.

I-3- Objectifs de l'étude MOLY

Le projet proposé par l'Institut Écocitoyen en réponse aux questionnements de Lyondell Chimie France s'articule autour de 3 axes :

- Mesures à l'émission visant à réactualiser les données 2012 [SOCOTEC 2012] et à les compléter par un plus grand nombre d'éléments mesurés, et une caractérisation minéralogique afin de vérifier la spéciation du Mo dans les particules. Plusieurs régimes de fonctionnement des chaudières seront étudiés afin de mieux appréhender l'origine et les mécanismes d'émissions.
- Mesures en configuration « source » amont/aval visant à établir la signature chimique du site industriel Lyondell Chimie France dans son ensemble, suivant le protocole utilisé par l'Institut Écocitoyen dans le cadre de l'étude ESTAMPE (Etude de Sources par les Traceurs Atmosphériques pour la Mesure de Profils d'Émission). Cela permettra, à terme, d'évaluer la contribution du site dans les particules relevées en site récepteur (zones résidentielles).
- Mesures dans l'environnement sur la zone d'habitation théoriquement la plus impactée selon les sorties de modèle présentées en 2006 [BURGEAP 2006]. Le Mo sera analysé sur des filtres de prélèvements de PM_{2,5} afin de vérifier sa présence et sa concentration éventuelle dans cette zone habitée, selon la direction des vents notamment. Une caractérisation minéralogique viendra compléter les mesures quantitatives afin d'évaluer la spéciation du Mo quelques instants après son émission, lorsqu'il peut être amené à rencontrer une population exposée environnementalement.

Les objectifs du projet sont donc de compléter les connaissances existantes à l'émission et d'en améliorer si possible la compréhension, en particulier en ce qui concerne le Mo et la quantité totale de poussières émises. La dispersion et la dilution de ces émissions dans l'environnement seront évaluées par les mesures en zone d'habitation à quelques km du site industriel, ce qui permettra de vérifier les résultats de modélisation réalisés en 2006 et d'estimer, sur une courte période l'impact potentiel du site industriel dans les conditions actuelles de fonctionnement. Cela sera affiné selon les résultats de l'aspect « source », qui fournira une signature chimique des émissions du site de Lyondell Chimie France.

Il s'agit donc d'une étude intégrant différents aspects de l'impact atmosphérique des rejets des chaudières du site industriel, depuis les sources d'émissions jusqu'à la mesure en site récepteur. Celle-ci reste focalisée autour de la caractérisation des rejets en Mo, mais intègre l'ensemble de la problématique des émissions de particules dans l'environnement.

Le présent rapport d'étape revient sur les résultats des mesures réalisées à l'émission, sur des prélèvements effectués par impaction sur 4 classes de tailles de particules ($> 10 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m} > x > 2,5 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} > x > 1 \mu\text{m}$; $< 1 \mu\text{m}$). Les analyses portent sur la mesure quantitative des métaux dans les 3 chaudières citées, dont une a fait l'objet de différents régimes de fonctionnement, et sur la spéciation du Mo dans ces mêmes prélèvements. Des interprétations sont également proposées concernant l'impact du fonctionnement sur la quantité de particules émises, par exemple.

II- Prélèvements à l'émission

II-1- Déroulement des prélèvements

Les prélèvements de particules à l'émission ont été réalisés par la société LECES, du 25 au 29 novembre 2013 sur les cheminées des chaudières SG1710, SG1711 et SG1713 (nommées SG10, SG11 et SG13 par la suite). Le LECES a réalisé 6 prélèvements exploitables sur des filtres placés dans un impacteur à 4 étages (DEKATI) : $> 10 \mu\text{m}$; $10 \mu\text{m} > x > 2,5 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} > x > 1 \mu\text{m}$; $< 1 \mu\text{m}$ (filtre absolu), soit un total de 24 filtres. Ils ont été accompagnés de mesures de débit du prélèvement et de certains paramètres des gaz dans la cheminée : teneur en eau (% humidité), masse volumique, vitesses, pressions. Le rapport d'intervention du LECES figure en Annexe 1.

Il faut noter que les prélèvements ont été initialement prévus sur des filtres de type « polycarbonate ». Toutefois, la teneur en eau des gaz émis (humidité relative de 40 %) les a rendus inutilisables (filtres percés ou colmatés) et la température dans les conduites ($> 200^\circ\text{C}$) ne permettait pas d'envisager le prélèvement sur polycarbonate à chaud. Ces filtres pré-pesés ont ainsi dû être abandonnés au profit de filtres en fibre de quartz plus résistants à l'humidité. Il en résulte la perte de l'information sur la masse de particules prélevées par étage d'impaction. Toutefois, la mesure quantitative des principaux éléments métalliques devrait fournir une bonne approximation de la masse totale de particules prélevées. Aussi, les filtres en fibre de quartz sont mal adaptés à la caractérisation minéralogique des éléments métalliques, en raison de la présence de silice constituant les filtres qui entraîne de fortes interférences. Néanmoins, la spéciation du Mo a tout de même été réalisée par l'approche prévue notamment par diffraction X, suite à l'extraction d'une partie des particules par ultrasons, afin de se débarrasser de la matrice en quartz.

Les principaux paramètres des prélèvements, effectués sur les 3 chaudières recevant du fioul B parmi ses combustibles (SG10, SG11 et SG13), sont rapportés dans le Tableau 1. On peut noter que l'humidité relative mesurée dans les 3 cheminées par le LECES a été donnée à $\text{RH} = 40\%$, et ajouter qu'elles sont ramonées de manière systématique par injection de vapeur d'eau aux heures suivantes : 05h, 13h et 20h chaque jour. Le ramonage prévu à 13h sur la cheminée SG13 le 29/11/13 n'a toutefois pas été effectué en raison de la réalisation des prélèvements au même moment.

Tableau 1. Paramètres des prélèvements à l'émission (cheminées SG10, SG11 et SG13).

# essai	date	horaires	Durée (min)	Volume ($\text{Nm}^3 \text{sec}$)	Dernier ramonage	Vitesse gaz (m/s)	T. chem. ($^\circ\text{C}$)
SG10-2	26/11/13	14h56–17h00	94	1,700	12h30	6,3	223
SG11-1	26/11/13	09h55–11h55	75	1,913	05h00	6,6	210
SG13-2	29/11/13	10h57–12h07	35	0,598	04h45	6,2	240
SG13-3	29/11/13	13h05–14h06	41	0,668	04h45	6,2	240
SG13-4	29/11/13	15h22–16h00	38	0,691	04h45	6,2	240
SG13-5	29/11/13	16h43–17h17	29	0,480	04h45	6,2	240

II-2- Régimes des chaudières

Le Mo est principalement présent dans le fuel B, or les proportions des différents combustibles sont variables selon les besoins de fonctionnement des process et des chaudières. La quantité de fuel B, mais aussi celle de fuel A, gaz naturel (GN) et waste gaz (WG) ont une incidence certaine sur les émissions en particules et leurs teneurs en Mo. Par conséquent, ces valeurs ont été notées pour l'ensemble des prélèvements et sont indiquées dans le Tableau 2.

Afin d'évaluer l'impact de la teneur en fuel B sur la quantité de Mo émise par les chaudières, la chaudière SG13 a fait l'objet de 4 essais avec différents niveaux de fuel B, allant d'un fonctionnement sans fuel B à un régime incluant une quantité maximale de fuel B, comme indiqué dans le Tableau 2.

Tableau 2. Quantités de combustibles (tonnes sur la durée de prélèvement) injectées dans les chaudières pour chacun des 6 essais.

# essai	Gaz naturel	Waste gaz	Fuel A	Fuel B	appellation
SG10-2	0,250	0,827	1,124	1,771	SG10
SG11-1	1,174	0	0,999	1,666	SG11
SG13-2	0,700	0,581	0,583	1,052	Max fuel B
SG13-3	0,661	0,507	0,509	0,809	Interm haut
SG13-4	0,659	0,323	0,254	0	0 fuel B
SG13-5	0,228	0,259	0,227	0,283	Interm bas

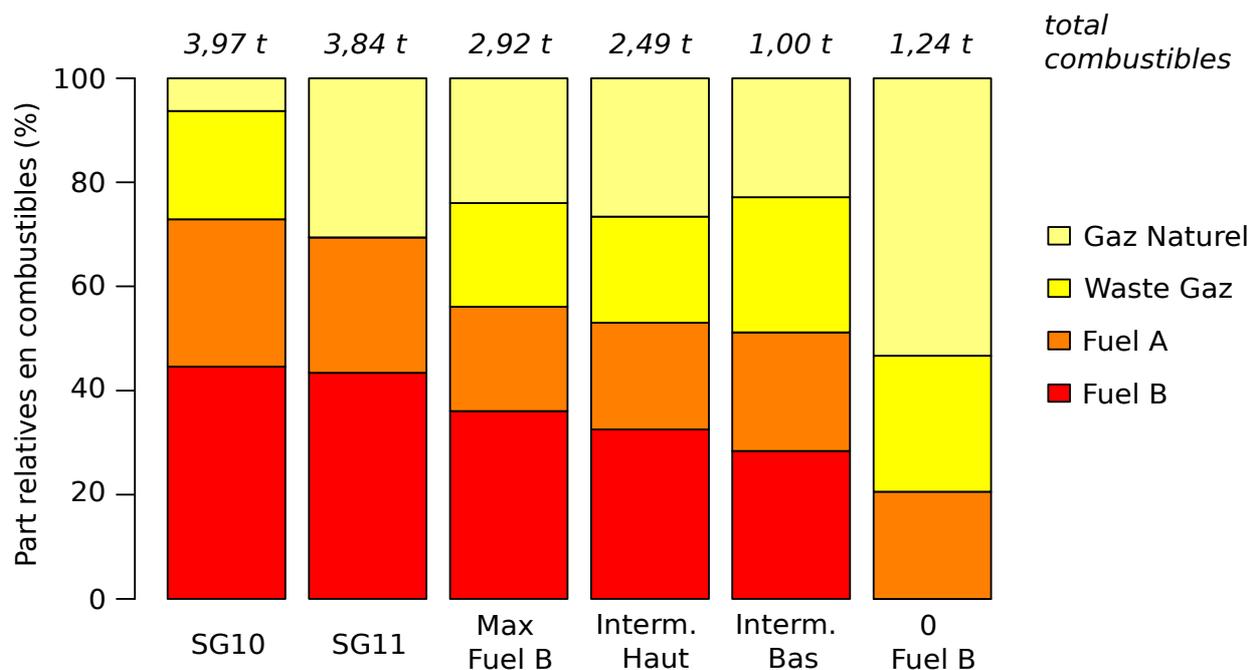


Figure 1. Parts relatives des combustibles lors des prélèvements dans les cheminées SG1710 (SG10), SG1711 (SG11), et SG1713 (Max fuel B, Interm haut, Interm bas et 0 Fuel B).

La Figure 1 montre que si les teneurs en fuel A et en waste gaz varient en quantité absolue, leurs parts relatives dans la totalité des combustibles utilisés restent relativement constantes, entre 20 et 30 %, exception faite de l'essai SG11 où aucun WG n'a été injecté.

Concernant le fuel B, son régime maximal en cheminée SG13 constitue 36 % des combustibles, les régimes intermédiaires 4 % de moins successivement. Les essais en cheminées SG10 et SG11 sont toutefois dotés de quantités supérieures en fuel B (44%). La compensation des variations en fuel B ou waste gaz, dans le cas de l'essai SG11, est apportée par une modification de l'apport en gaz naturel qui atteint 53 % pour l'essai « 0 fuel B » alors qu'il ne constitue que 6 % des combustibles lors de l'essai SG10.

Enfin, on peut noter une forte disparité entre les quantités totales de combustibles injectés dans les chaudières, entre 1 et 3 tonnes pour la chaudière SG13 selon le régime et presque 4 tonnes pour les chaudières SG10 et SG11.

II-3- Analyses et traitement des résultats

Deux types d'analyses ont été menées afin de répondre aux objectifs exposés : d'une part, des mesures quantitatives par ICP-AES (Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) visant à fournir les quantités en Mo et autres éléments principaux constituant les particules émises et, d'autre part, des mesures qualitatives par diffraction X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), afin de déterminer la nature des particules et la spéciation du Mo.

Les analyses chimiques par ICP-AES ont porté sur l'ensemble des 24 échantillons, soit les 4 fractions de tailles de chacun des 6 essais conduits. Les éléments mesurés quantitativement correspondent à ceux qui se sont montrés les plus concentrés lors des mesures DRX et MEB, soit Mo, Ba, Fe, Zn, Na, Ca, K et Al. Les analyses minéralogiques par DRX et MEB n'ont porté que sur les filtres absolus (fraction la plus fine < 1 µm) en raison d'un manque de matière sur les autres filtres (> 1 µm).

L'ensemble des travaux d'analyses chimiques a été effectué sous la responsabilité de Yves Noack au CEREGE, entre janvier et septembre 2014. Le rapport correspondant figure en Annexe 2.

Les tests statistiques comme les graphiques ont été réalisés avec le logiciel R [R Core Team 2013], et les retouches graphiques avec le logiciel Inkscape (<https://inkscape.org/fr/>). Le tableur utilisé pour organiser les données et le traitement de texte proviennent du pack LibreOffice (The Document Foundation, <http://www.libreoffice.org/>).

III- Caractéristiques des particules émises

III-1- Couleur et aspect des filtres prélevés

La littérature indique que le trioxyde de molybdène (MoO_3) prend, à haute température, une couleur jaune à bleutée¹. En revanche, le $\text{Mo}(0)$ garde une couleur grise typiquement métallique².

Les observations effectuées notamment sur les filtres absolus ($< 1 \mu\text{m}$) indiquent une teinte bleutée pour l'essai SG11 ainsi que pour les essais « Max fuel B » et « Interm haut » réalisés sur la cheminée SG13. L'essai SG10 montre une couleur orangée malgré la quantité importante de fuel B injectée, et l'essai « Interm bas » une couleur jaune plus pâle. Enfin l'essai « 0 fuel B » ne présente aucune teinte particulière, avec donc des particules incolores ou blanches. L'ensemble des filtres ont été photographiés et les images figurent en Annexe 3.

Ces couleurs sont caractéristiques *a priori* de Mo(VI) , en particulier sous forme de wulfenite (PbMoO_4) pour les teintes orangées et sous forme MoO_3 pour les couleurs bleues. Les teintes intermédiaires, vertes ou grises, pourraient résulter de mélanges de divers oxydes de Mo (molybdates et polymolybdates incluant des éléments de type alcalins ou alcalino-terreux). Il est ainsi déjà attendu des minéralogies très différentes entre les essais SG10 et SG11 par rapports aux essais réalisés sur la cheminée SG13. Les résultats des mesures MEB et DRX présentées par la suite permettront de préciser ces premières observations.

III-2- Quantité et distribution en taille des particules

D'après les résultats des mesures réalisées en 2012, les éléments métalliques et métalloïdes représentent la quasi-totalité de la masse des particules (plusieurs dizaines de mg), alors que le carbone total compte pour moins de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ [SOCOTEC 2012].

Cette étude a montré, sur la base de deux essais, que la masse totale de particules pouvait être calculée en considérant une composition particulière à 50 % de MoO_3 et à 50 % de $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$ avec une relativement bonne approximation [SOCOTEC 2012]. La même base a été prise ici pour le calcul des masses d'oxydes de Mo et de Na. On verra que les éléments Mo et Na constituent moins de 50 % de la masse des éléments rencontrés dans notre cas, notamment dans les fractions grossières ($> 1 \mu\text{m}$). Les autres éléments seront donc pris en compte sous leurs formes oxydées courantes (CaO , Fe_2O_3 , ZnO , KOH , Al_2O_3 , BaO). Il convient donc de garder à l'esprit qu'il s'agit d'une approximation grossière de la masse de particules (les oxydes peuvent varier en fonction de la température, la teneur en O_2 , en H_2O ...).

Les résultats indiqués sur la Figure 2 montrent une prépondérance de la fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) qui contribue entre 50 et 60 % de la masse des particules prélevées. Cela est en accord avec l'étude de 2012 qui montrait une part de la fraction $< 2,5 \mu\text{m}$ comprise entre 80 et 85 % [SOCOTEC 2012] (ici 70 à 80 %). La part de cette fraction fine dans l'ensemble des particules émises est indépendante du régime de fonctionnement des chaudières.

La masse totale des particules est très variable d'une chaudière à l'autre. Elle est nettement plus faible pour les essais SG10 et SG11 ($43,1$ et $26,7 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$, respectivement) comparés aux essais sur la chaudière SG13 (entre 111 et $165 \text{ mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$), malgré l'injection de quantités 2 à 4 fois plus élevées de combustibles (Figure 1). Cela peut être dû à la quantité importante de fuel A injectée lors des essais SG10 et SG11, dont la composition pourrait lui conférer un rôle d'agglomérant et ainsi entraîner les particules sur les parois des cheminées³.

¹ PubChem Open chemistry database, NIH/NCBI/NLM, USA, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov//compound/14802> consulté en oct. 2014.

² PubChem Open chemistry database, NIH/NCBI/NLM, USA, <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov//compound/23932> consulté en oct. 2014

Il ne semble pas y avoir non plus de relation avec le temps écoulé depuis le dernier ramonage avant le prélèvement mais la durée des prélèvements, lors des essais SG10 et SG11, a été 2 à 3 fois supérieure à celle des prélèvements sur SG13. On ne peut pas exclure un défaut au cours des essais SG10 et SG11, qui pourrait provenir d'un début de saturation des filtres impactés (fractions > 1 µm) ou du filtre absolu. Les photos de ces filtres vont en ce sens (Annexe 3), présentant apparemment des charges élevées en particules dans les fractions > 1 µm et l'absence de l'image de criblage caractéristique des filtres impactés.

Quoi qu'il en soit, aucune corrélation franche ne ressort entre masses de particules et quantités de combustibles, notamment si on ne tient compte que des essais sur la chaudière SG13 dont les conditions de fonctionnement et de prélèvement sont supposées les plus homogènes et les plus fiables. On observe toutefois une tendance générale à ce que la masse de particules émises soit anti-corrélée avec les quantités de fuels.

L'impact du débit hydraulique pendant les périodes de prélèvements pourrait s'avérer important et expliquer les variations de masses de particules émises, comme l'a indiqué LCF¹. Aussi il pourra être étudié suite à la communication de cette donnée par LCF.

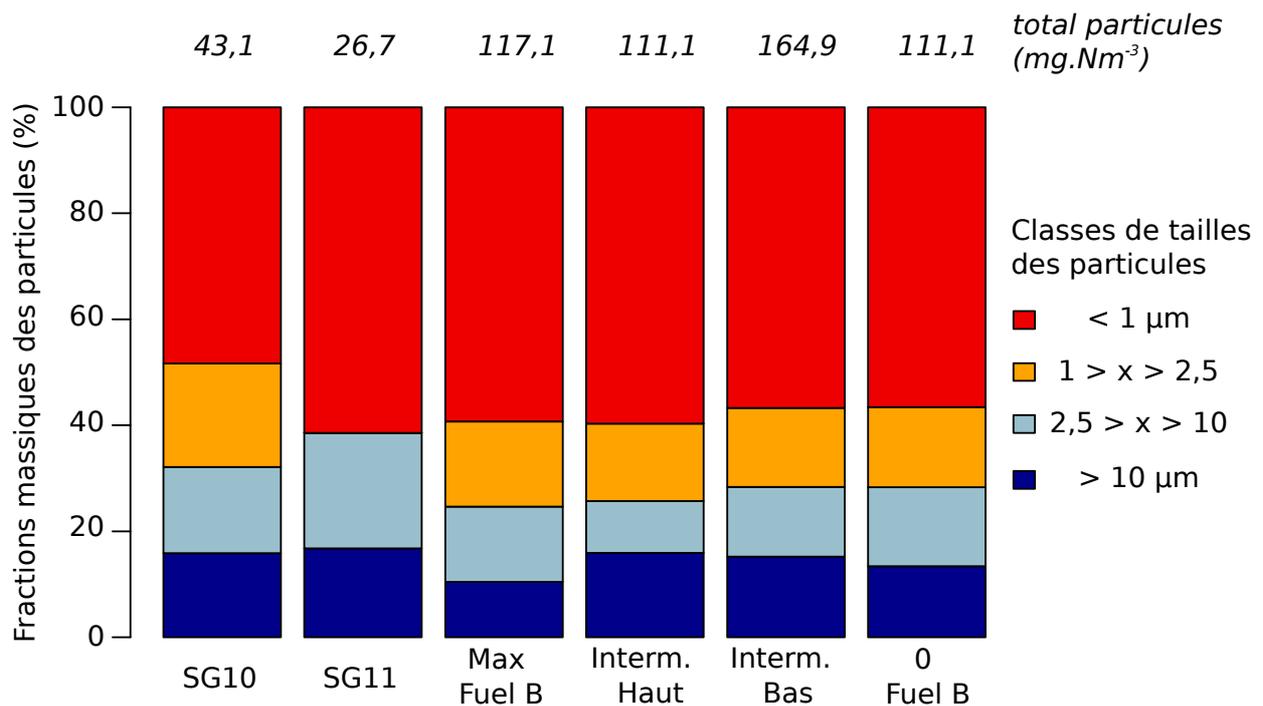


Figure 2. Fractions massiques des particules en fonction de leurs classes de tailles, pour les 6 essais réalisés.

³ Communication LCF, réunion du 9 octobre 2014.

IV- Minéralogie et microscopie

IV-1- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude par microscopie MEB a porté sur la morphologie et la composition chimique des particules, prélevées sur les filtres absolus représentant la fraction $< 1 \mu\text{m}$.

En premier lieu, on note sur le dernier étage d'impaction (fraction $< 1 \mu\text{m}$) quelques particules grossières de type gypse (CaSO_4), qu'on distingue nettement sur la Figure 3. Cet exemple montre qu'une particule d'un diamètre de l'ordre de $20 \mu\text{m}$ peut atteindre l'étage d'impaction $< 1 \mu\text{m}$. Même si la majorité d'entre elles se retrouvent certainement sur l'étage d'impaction $> 10 \mu\text{m}$, les quelques particules qui atteignent les étages inférieurs peuvent avoir une incidence significative sur la mesure en masse de certains éléments tels que Ca, par exemple.

Les particules ultrafines se présentent sur les filtres de la fraction $< 1 \mu\text{m}$ sous la forme d'un filet réticulé, bien visible sur la Figure 4 correspondant à l'essai « Interm haut » de la cheminée SG13. Ces particules semblent avoir un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nm, mesurable grossièrement sur la Figure 4b. Les observations MEB indiquent qu'elles sont principalement constituées de Mo mais aussi, dans une moindre mesure, de Fe, Ca, K, ou Zn. Les images présentées pour la cheminée SG13 (Figure 3 et Figure 5) indiquent la présence d'un polymolybdate formé en présence de vapeur d'eau. Ce phénomène est classique pour le Mo qui forme facilement ces polymolybdates en présence d'éléments alcalins et alcalino-terreux.

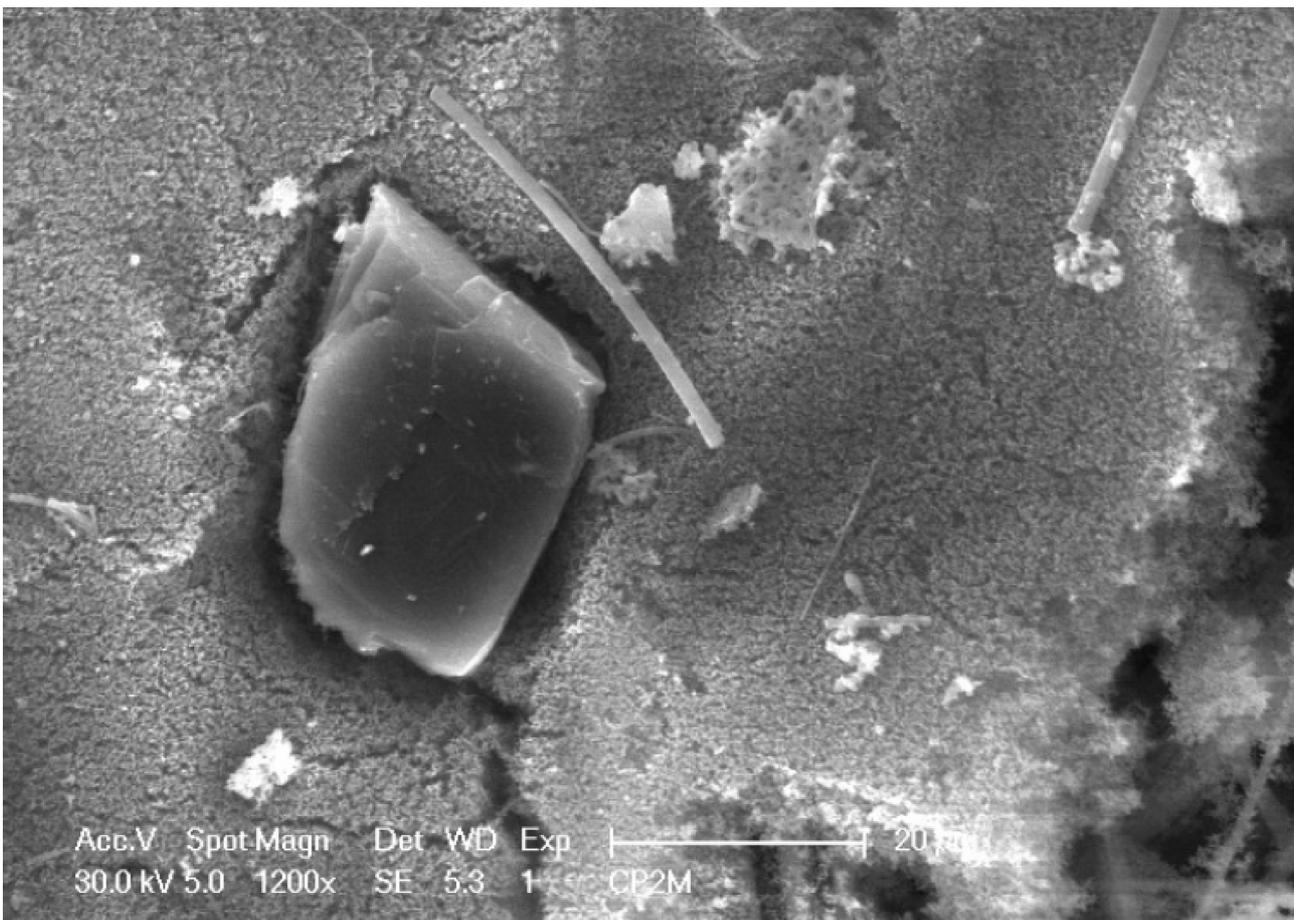


Figure 3. Image MEB d'une particule de gypse collectée sur le filtre absolu (fraction $< 1 \mu\text{m}$) de l'essai "Max fuel B" (chaudière SG13) avec un grossissement x1200.

Sur l'essai SG10, la densité de particules est nettement plus faible. Celles-ci présentent fréquemment sur le filtre de la fraction $< 1 \mu\text{m}$ une forme plus massive avec des compositions variables, comme le montrent les exemples présentés sur la Figure 5. Pour cet essai, les particules sont plus riches en S, K, Ca, Fe et Zn que pour les essais sur la chaudière SG13 et on observe la présence de polymolybdate de type wulfénite (PbMoO_4). Des observations sur les autres classes de tailles indiquent que la fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) est enrichie en Ca et Zn, alors que les fractions plus grossières le sont surtout en S, Mn et Fe. Ces observations confirment les hypothèses formulées d'après les couleurs de filtres et indiquent une minéralogie différente entre les essais « SG10 » et « SG11 » par rapport aux essais sur la cheminée SG13.

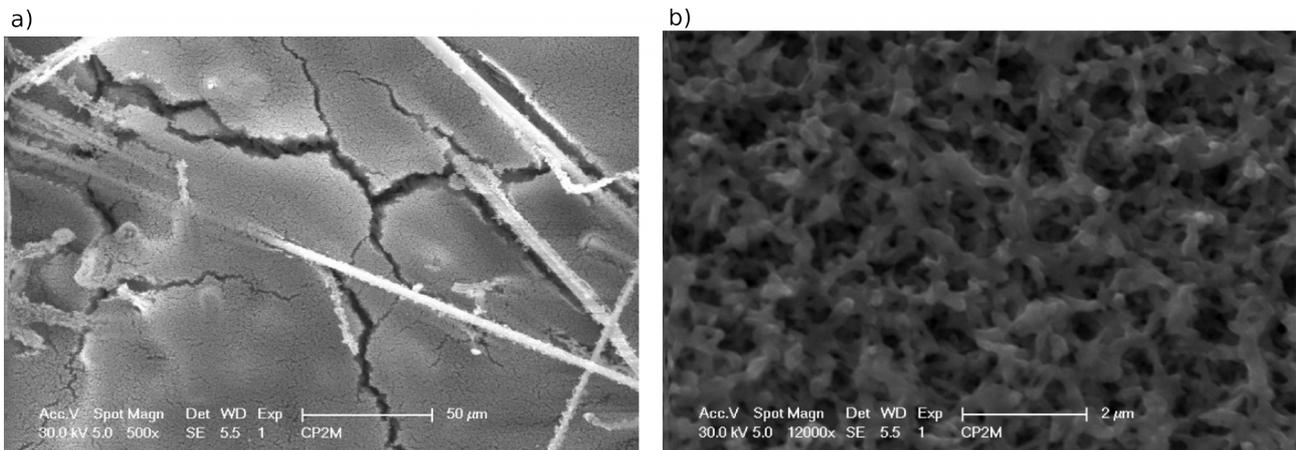


Figure 4. Images MEB des particules collectées sur la fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) lors de l'essai « Interm haut » (chaudière SG13) avec un grossissement de a) x500 et b) x12000.

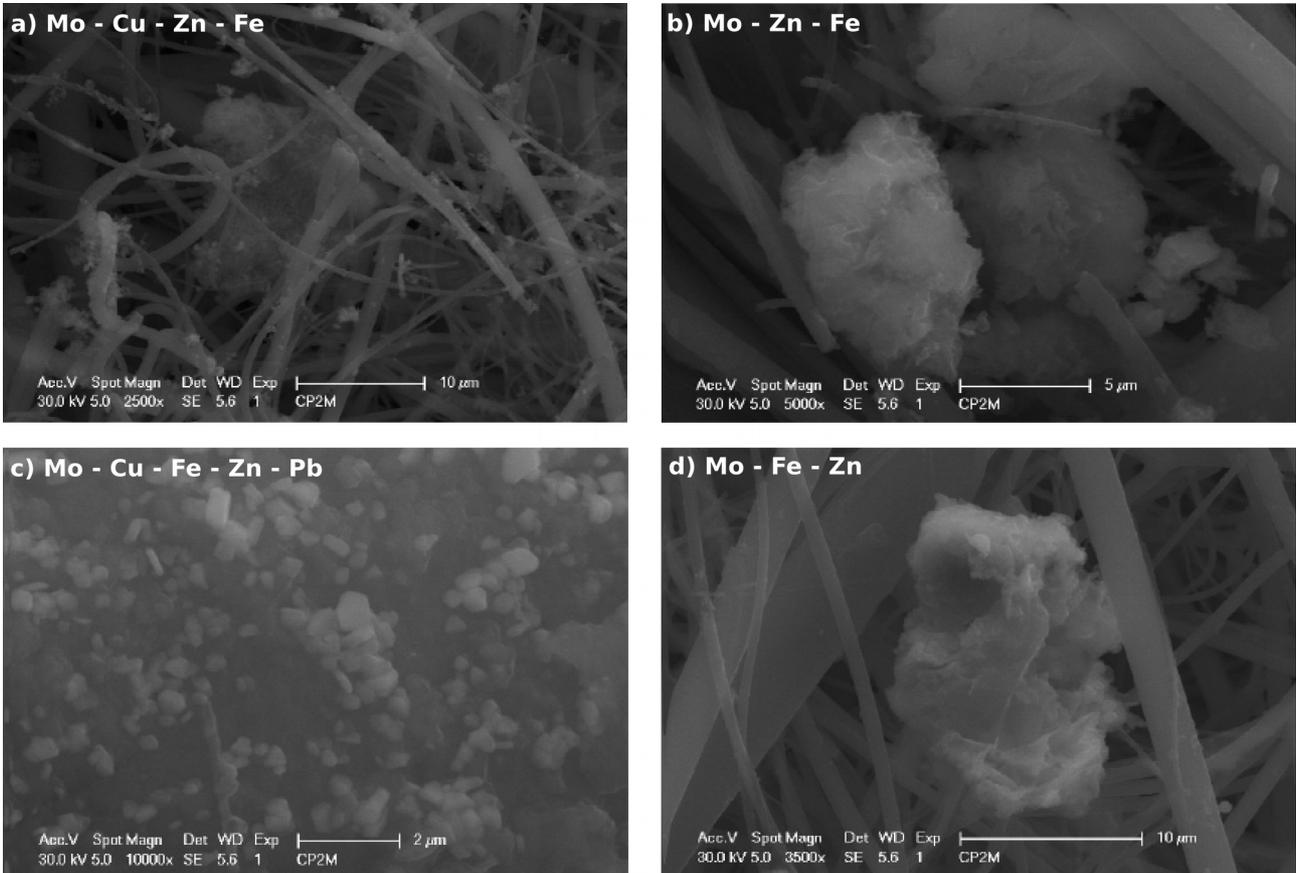


Figure 5. Images MEB du filtre absolu (fraction $< 1 \mu\text{m}$) de l'essai SG10, montrant des particules de a) Mo-Cu-Zn-Fe, b) Mo-Zn-Fe, c) Mo-Cu-Fe-Zn-Pb et d) Mo-Fe-Zn.

Des analyses chimiques qualitatives par un système de détection EDS (energy dispersive spectroscopy) couplé au MEB ont également été réalisées sur des surfaces d'environ $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$. Cette méthode permet d'obtenir une première évaluation des éléments majoritairement présents dans l'échantillon. Il n'est toutefois pas possible de mesurer les éléments dont la masse atomique est inférieure à celle du Na, comme notamment H, C ou O. La technique ne donne pas non plus accès à des résultats quantitatifs en raison d'une résolution limitée.

Les résultats obtenus par EDS-MEB confirment la présence des 8 éléments précédemment cités comme majoritaires dans l'ensemble des échantillons (Mo, Ba, Fe, Zn, Na, Ca, K et Al), qui seront donc recherchés par ICP-AES afin d'obtenir des mesures précises et quantitatives. À cela s'ajoutent les éléments Cl et S, et Si, mais ces éléments faisant également partie intégrante des filtres support, il est impossible de distinguer la part provenant du support de celle provenant des particules collectées.

IV-2- Minéralogie par diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures par DRX ont porté sur des fragments de filtres absolus (fractions $< 1 \mu\text{m}$) et dans certains cas, sur des particules séparées par ultrasons dans de l'eau afin d'éliminer le bruit de fond issu de la matrice support (filtres en fibre de quartz).

L'essai SG10 semble montrer une majorité de sulfate de calcium sous différentes formes, notamment gypse et hydratée, ainsi qu'un oxyde mixte de Mo et de Ca (Figure 6a). Cette minéralogie serait également observée pour l'essai SG11, qui présenterait en plus, des oxydes de Mo complexes. Les difficultés liées aux interférences dues à la matrice support sont également visibles sur le spectre obtenu pour cet essai (voir Annexe 2, Figure 2).

D'autre part, les spectres obtenus pour les essais réalisés sur la cheminée SG13 indiquent une prépondérance d'oxydes de Mo. Les essais « Max fuel B » et « Interm haut » présentent des spectres pratiquement identiques (Figure 6b). Les deux autres spectres (filtres absolus des essais « Interm bas » et « 0 fuel B ») montrent globalement une structure similaire, même s'ils diffèrent légèrement (voir Annexe 2, Figures 4 et 5). Le Mo est donc présent sous forme d'oxydes pour l'ensemble des essais, y compris celui où aucun fuel B n'a été injecté, ce qui indiquerait une remise en suspension du Mo collé aux parois de la chaudière et des diverses conduites. Les variations observées sur les spectres peuvent indiquer des différences dans les formes d'oxydes de Mo, qui semblent malgré tout associés à d'autres éléments. La forme générale des oxydes de Mo serait la suivante,

$\text{R}^{2+}\text{Mo}_x\text{O}_{3x+1}$ ou $\text{R}_2^+\text{Mo}_x\text{O}_{3x+1}$ dans lesquels $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Fe}$ ou Ca notamment.

Une analyse plus poussée sur des échantillons de particules (quelle que soit leur taille) permettrait de venir préciser et éventuellement confirmer ces observations. La même analyse peut également être envisagée sur les filtres prélevés à l'extérieur du site (phase 3) afin de vérifier que les polymolybdates retrouvés sont analogues à ceux observés dans les cheminées.

La forme MoO_3 ne semble donc pas être présente de façon pure, mais associée aux autres éléments principalement émis par les chaudières. La toxicité de ces formes complexes, à base d'oxyde de Mo, est mal connue à l'heure actuelle et peu d'études ont été menées sur ce sujet. Plusieurs de ces oxydes de Mo sont, de même que le MoO_3 , solubles dans l'eau comme le $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate de sodium molybdate), ou encore les molybdates de zinc et de calcium (ZnMoO_4 et CaMoO_4) par exemple. Ces derniers sont aussi considérés comme présentant un risque cancérigène potentiel, mais non avéré [USNRC 2000]. On peut ajouter, qu'au sein de la famille des oxydes de Mo, le molybdate de Ni a fait l'objet d'études qui ont conduit à classer le NiMoO_4 en catégorie 1 CMR (cancérigène avéré pour l'homme) [INRS 2012]. Il convient donc de rester prudent sur la présence de ces oxydes de Mo (en particulier pour ceux qui sont solubles dans l'eau) qui pourraient présenter des risques sanitaires et environnementaux et de les considérer comme potentiellement dangereux au même titre que le MoO_3 .

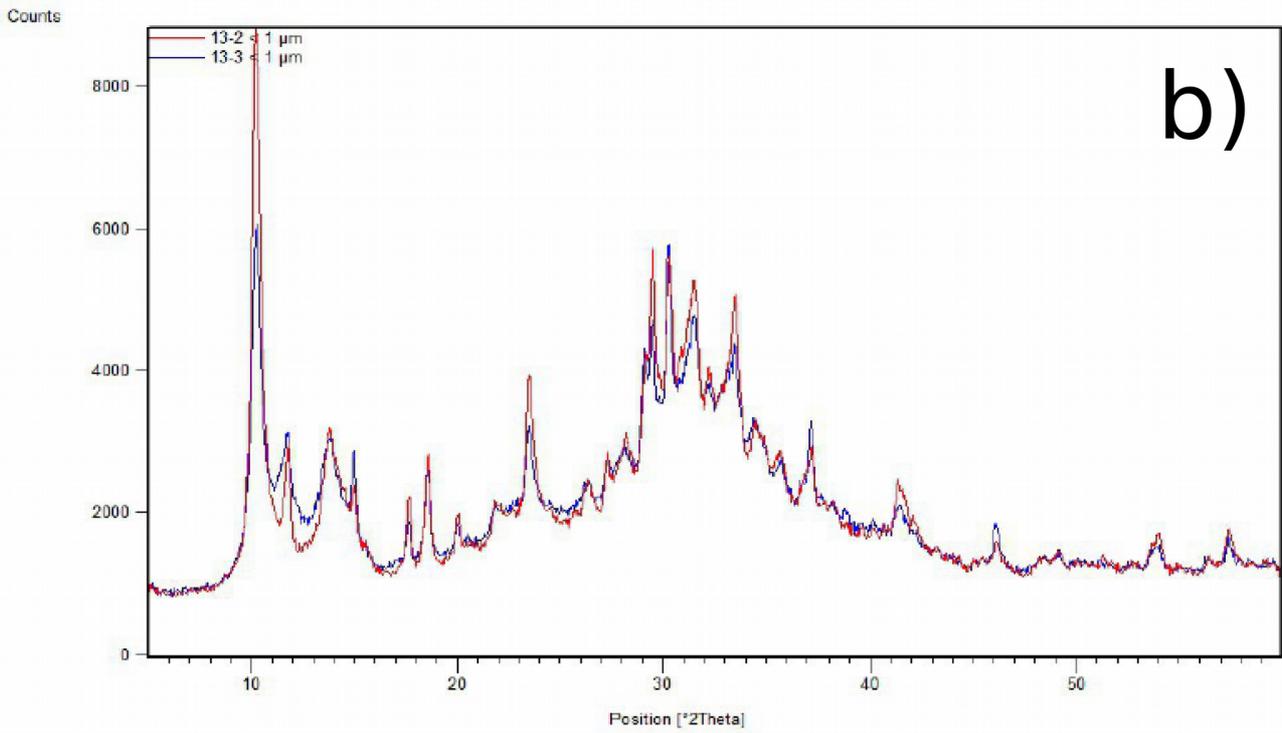
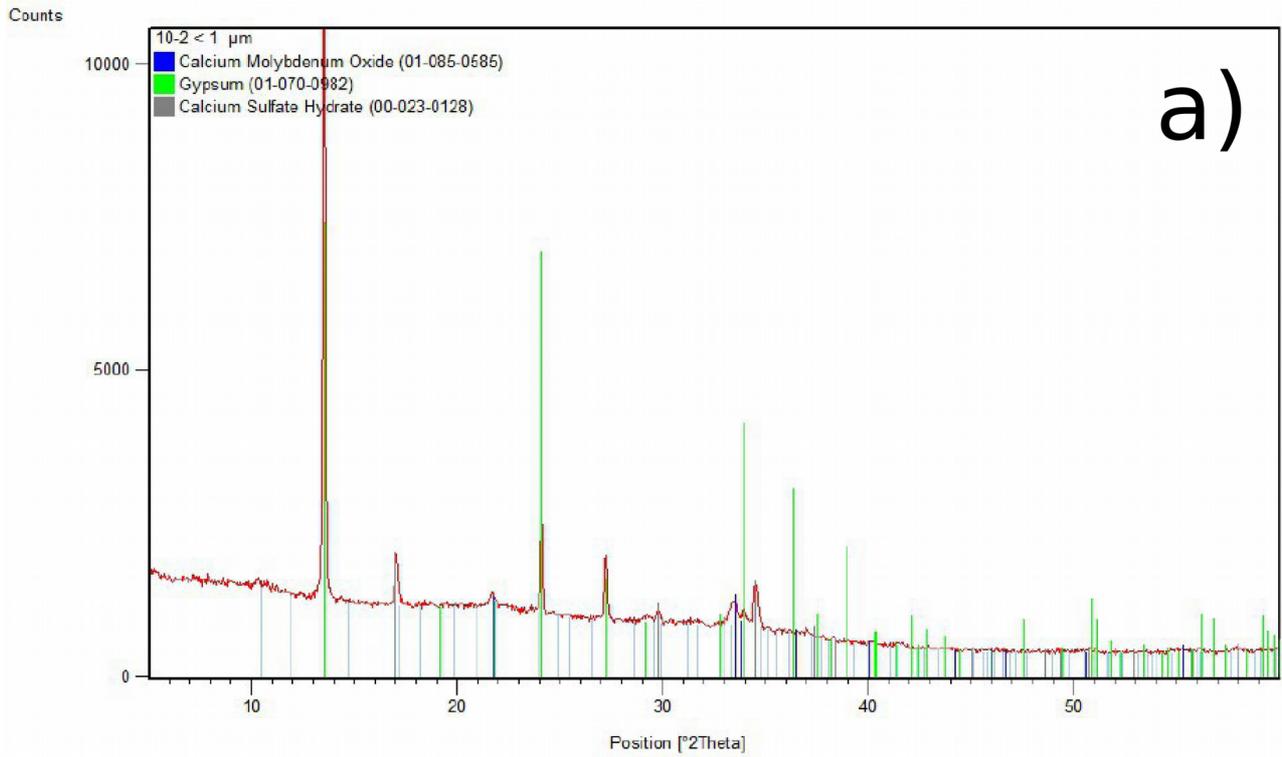


Figure 6. Spectres de diffractométrie X pour les filtres absolus (< 1 μ m) des essais a) SG10 et b) « Max fuel B » (en rouge) et « Interm haut » (en bleu).

V- Analyses chimiques élémentaires

V-1- Composition chimique élémentaire

L'ensemble des filtres a été analysé par ICP-AES pour déterminer de manière quantitative les concentrations de 8 éléments (Mo, Ba, Fe, Zn, Na, Ca, K, Al), majoritaires dans les prélèvements selon les mesures qualitatives (EDS-MEB et DRX). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

L'élément Na est systématiquement majoritaire, quelle que soit la fraction ou l'essai considéré, avec des concentrations comprises entre 1,6 et 26 mg.Nm⁻³. Dans les fractions plus grossières des particules (> 1 µm), on trouve ensuite les éléments Ba, Ca, Al, K et Zn à des niveaux comparables et compris entre 0,4 et 4 mg.Nm⁻³ selon les essais. Ces éléments atteignent jusqu'à 12 mg.Nm⁻³ dans la fraction fine (Ba, essai « Interm bas » sur chaudière SG13), et constituent donc une part importante des particules émises. Enfin, le Mo est très faiblement concentré dans les fractions > 1 µm, mais atteint des teneurs comprises entre 5 et 12 mg.Nm⁻³ dans les fractions fines pour les essais sur la chaudière SG13.

La Figure 7 montre les proportions relatives des éléments analysés pour chaque essai, dans la fraction fine (< 1 µm) et dans les fractions plus grossières (> 1 µm). On constate que ces dernières présentent des distributions des éléments pratiquement identiques pour chaque essai. Les essais de la chaudière SG13 « Interm haut », « Interm bas » et « 0 fuel B » ainsi que l'essai SG11 sont constitués à 35 % de Na, les éléments Ba et Ca contribuent entre 14 et 18 %, Al, K et Zn entre 9 et 11 %. Enfin, Mo et Fe sont pratiquement absents de ces filtres. Les essais SG10 et « Max fuel B » de la chaudière SG13, se distinguent légèrement avec moins de Na et Ba (26-29 % et 13-15 %, respectivement) compensés par une augmentation des éléments Ca et Zn.

Dans la fraction fine (< 1 µm), on retrouve la quasi-totalité du Mo présent, dont la part varie entre 7 et 21 % des éléments rencontrés selon l'essai considéré. Pour les 4 essais de la chaudière SG13, la somme Mo+Na est constante et les autres éléments sont distribués de manière comparable. Pour ces essais, la part de Mo augmente avec la part en fuel B dans les combustibles, qui est donc compensée par une diminution de la part de Na. Pour les essais SG10 et SG11, Mo et Na sont tous les deux à leurs plus bas niveaux relatifs, ce qui est compensé par la présence de Fe (2 à 7%) et une légère augmentation des parts relatives de Zn et Ca (Figure 7).

Ces résultats montrent que les éléments Ba, Ca, Al, K et Zn sont présents dans des proportions relativement constantes quel que soit le régime des chaudières, ce qui semble indiquer que leur émission est indépendante de la quantité et de la nature des combustibles employés. Plusieurs hypothèses peuvent être émises, par exemple :

- ces éléments sont présents dans des proportions comparables dans tous les combustibles,
- ils sont principalement issus de la remise en suspension de particules agglutinées aux parois des chaudières et cheminées, ce qui peut avoir pour effet de lisser leur composition à l'émission quels que soient le régime et les combustibles utilisés,
- leur présence n'a pas pour origine les combustibles. Cette dernière hypothèse est en accord avec une origine liée à l'abrasion des matériaux réfractaires présents dans les chaudières et les cheminées évoquée avec LCF¹.

La connaissance de la composition des combustibles employés (notamment fuel A et fuel B) ainsi que de la composition des matériaux réfractaires permettraient de vérifier ces hypothèses.

¹ Communication LCF, réunion du 9 octobre 2014.

Tableau 3. Concentrations (mg.Nm⁻³) des principaux éléments mesurés dans les filtres des 4 classes de tailles et pour les 6 essais effectués.

filtre	Mo	Na	Ba	Ca	Al	K	Zn	Fe
<i>Essai SG10</i>								
> 10 µm	0,17	1,63	0,83	1,06	0,7	0,86	0,76	0,15
2,5 – 10 µm	0,16	1,65	0,88	1,13	0,74	0,82	0,8	0,16
1 – 2,5 µm	0,27	1,93	0,95	1,31	0,85	1	0,95	0,34
< 1 µm	1,34	4,38	2,12	3,04	1,98	2,3	2,18	1,24
<i>Essai SG11</i>								
> 10 µm	0	1,36	0,71	0,58	0,46	0,45	0,41	0,02
2,5 – 10 µm	0	1,82	0,9	0,75	0,58	0,61	0,48	0,02
1 – 2,5 µm	0	0	0	0	0	0	0	0
< 1 µm	1,1	3,73	1,78	2,15	1,72	1,81	1,86	0,33
<i>Essai « Max fuel B »</i>								
> 10 µm	0,02	3,24	1,68	1,86	1,4	1,43	1,37	0,06
2,5 – 10 µm	0,24	4,29	2,22	2,52	1,94	1,89	1,8	0,08
1 – 2,5 µm	0,4	4,88	2,44	2,66	2,13	2,24	1,91	0,19
< 1 µm	12,03	13,98	6,77	7,2	5,91	6,84	5,38	0,24
<i>Essai « Interm haut »</i>								
> 10 µm	0,11	5,51	2,75	2,22	1,78	1,76	1,5	0,07
2,5 – 10 µm	0,27	3,2	1,72	1,41	1,07	0,89	1	0,04
1 – 2,5 µm	0,34	4,96	2,34	1,98	1,59	1,61	1,38	0,05
< 1 µm	10,51	14,41	5,45	7,31	5,98	6,89	5,03	0,34
<i>Essai « Interm bas »</i>								
> 10 µm	0,27	7,72	3,95	3,15	2,54	2,25	2,28	0,08
2,5 – 10 µm	0,07	6,61	3,54	2,74	2,21	2,04	1,96	0,07
1 – 2,5 µm	0,02	7,55	4,05	3,05	2,53	2,39	2,27	0,09
< 1 µm	9,29	26,12	11,81	9,49	8,05	7,97	6,6	0,25
<i>Essai « 0 fuel B »</i>								
> 10 µm	0,04	4,63	2,3	1,89	1,51	1,54	1,27	0,05
2,5 – 10 µm	0,06	5,11	2,63	2,08	1,66	1,69	1,45	0,05
1 – 2,5 µm	0,17	5,23	2,64	2,06	1,67	1,64	1,36	0,05
< 1 µm	5,31	19,55	5,31	6,7	5,59	5,99	4,66	0,21

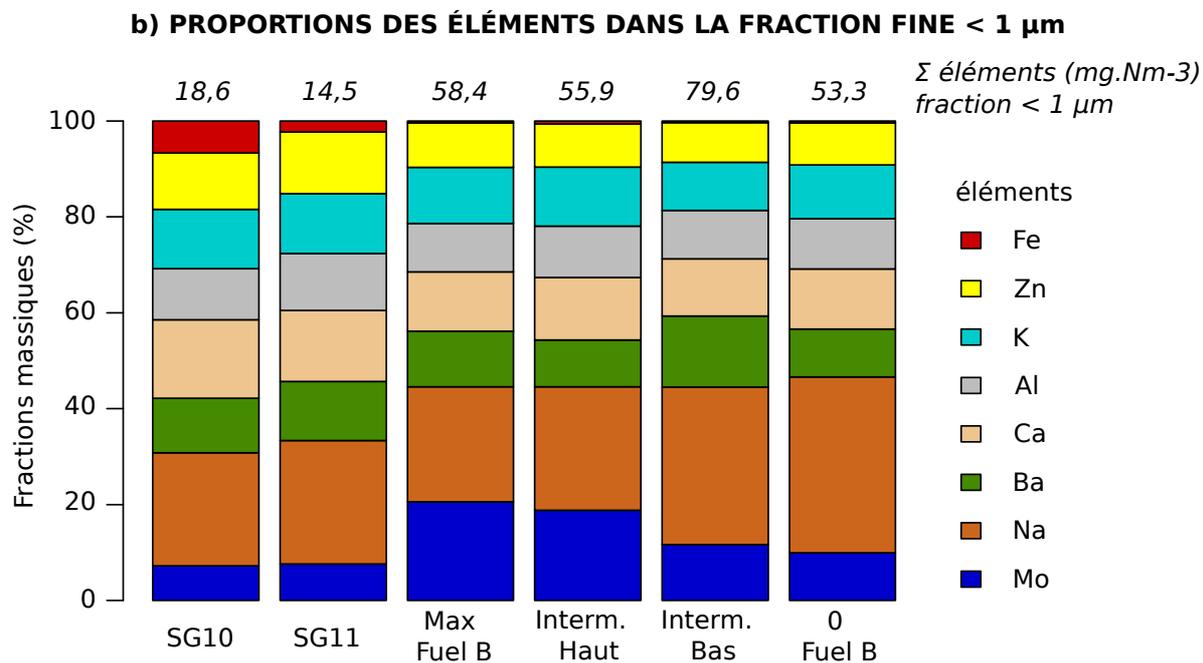
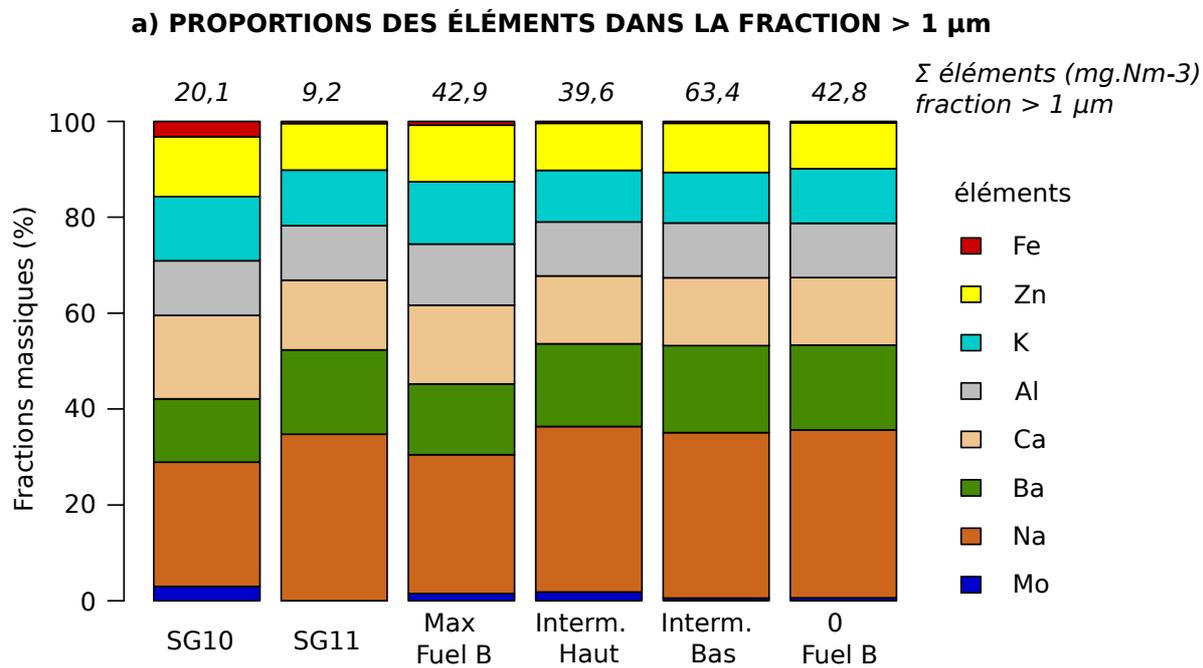


Figure 7. Teneurs relatives des éléments analysés par ICP-AES dans les particules constituant a) la somme des fractions > 1 µm et b) la fraction fine (< 1 µm)

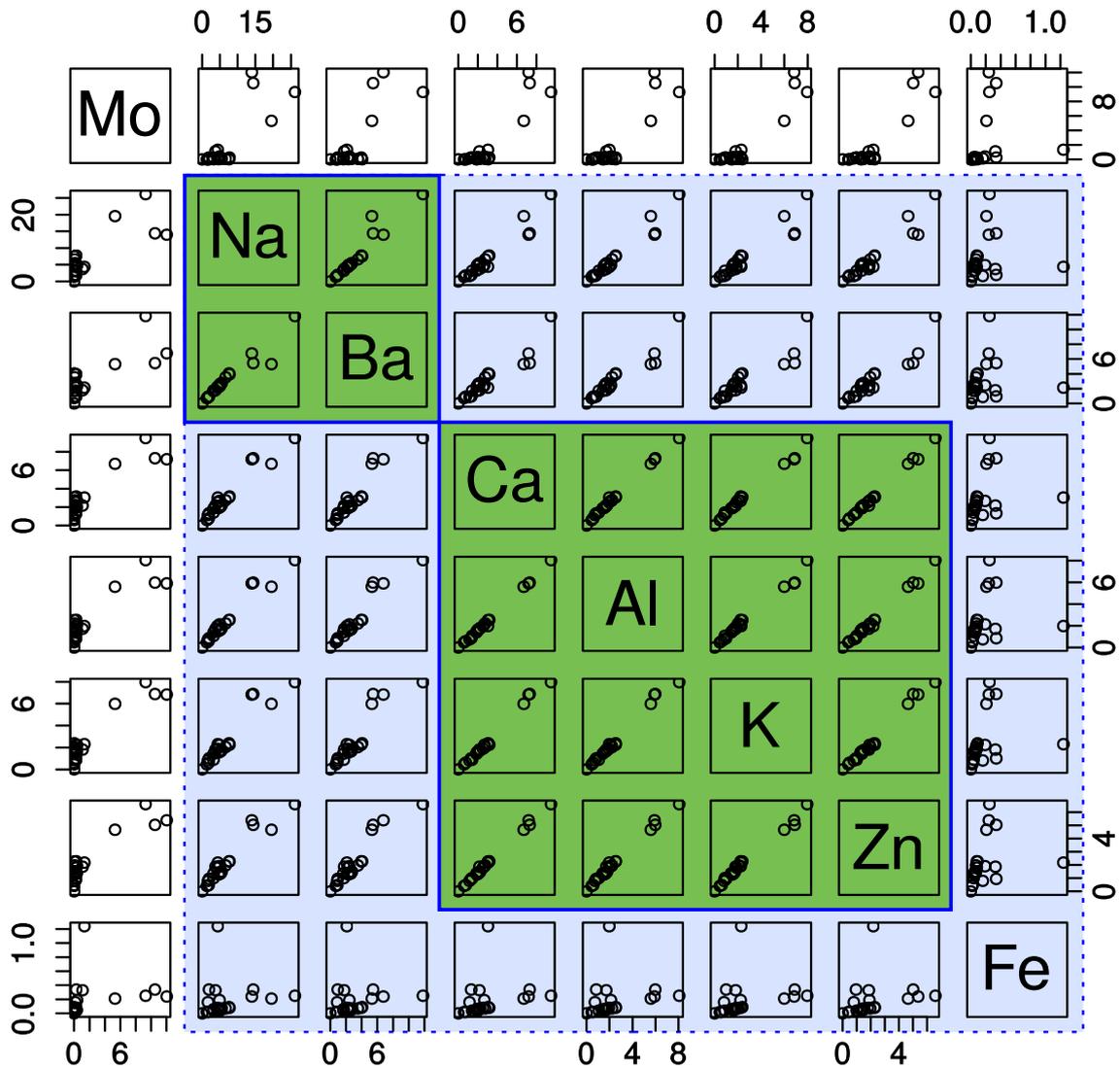


Figure 8. Visualisation graphique des corrélations entre les concentrations mesurées pour les 8 éléments analysés (exprimées en mg.Nm^{-3}). Des corrélations élevées sont relevées entre 7 des 8 éléments analysés (en bleu), parmi lesquels deux sous-groupes (en vert) présentent des corrélations remarquablement fortes.

L'étude des corrélations entre les concentrations mesurées pour les 8 éléments confirme ces observations et précise les éléments dont les variations de concentrations sont les plus proches. La Figure 8 montre l'indépendance relative (coefficients de corrélation R^2 compris entre 0,43 et 0,83 : voir Annexe 2, Figure 11) du Mo vis-à-vis des autres éléments en terme de concentrations totales, bien qu'il leur ait été systématiquement associé d'un point de vue minéralogique (voir chapitre IV-Minéralogie et microscopie). D'autre part, on observe des corrélations particulièrement remarquables entre Ca, Al, K et Zn, corroborant l'hypothèse d'une origine commune. Il en est de même pour le couple Na-Ba. Les corrélations entre les deux groupes (Ca, Al, K, Zn) et (Na, Ba) sont également très importantes, que ce soit pour les faibles concentrations (généralement fractions $> 1 \mu\text{m}$) ou les concentrations les plus élevées (associées aux fractions fines), indiquant *a priori* que leurs émissions seraient liées. Le fer présente une corrélation significative avec ces deux groupes en ce qui concerne les fractions $> 1 \mu\text{m}$ notamment.

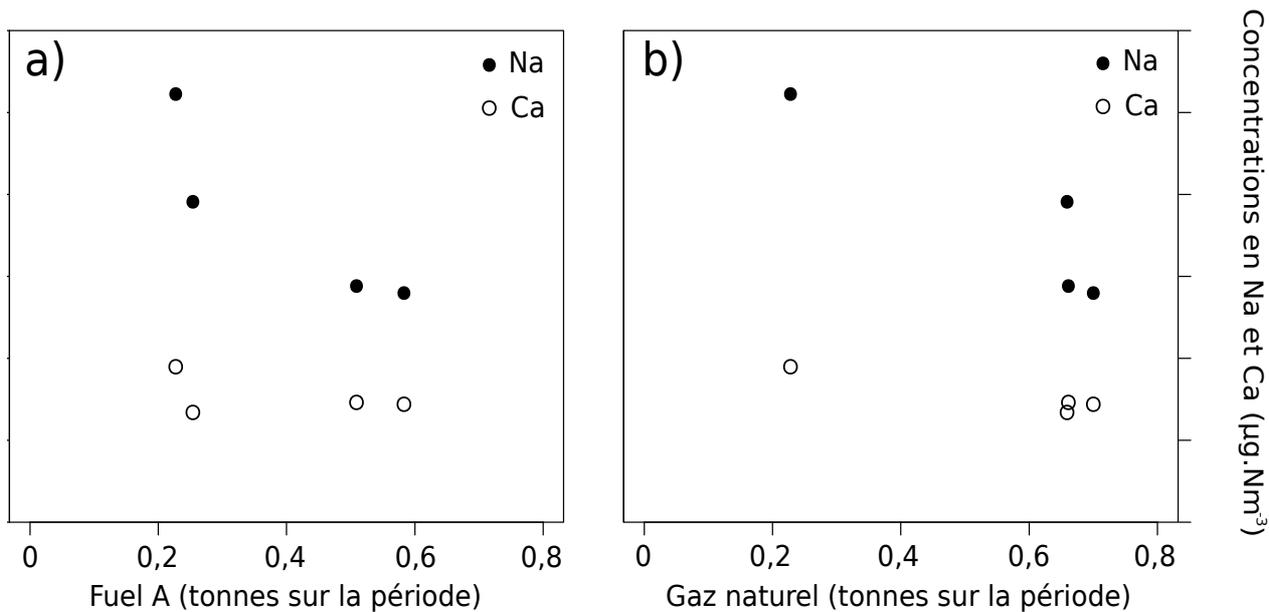


Figure 9. Evolution des concentrations en Na et Ca dans les fractions fines (particules < 1 µm) en fonction des quantités injectées de a) Fuel A et b) Gaz Naturel (GN).

V-2- Corrélations entre combustibles et émissions

La relation entre quantités de combustibles et émissions totales de particules indique une tendance inverse, soit une augmentation des émissions lorsque la quantité de combustibles utilisée diminue (voir chapitre III-2- Quantité et distribution en taille des particules). Les tests statistiques réalisés au niveau des compositions élémentaires ont pu être réduits grâce aux fortes corrélations observées entre certains éléments. Ils se sont donc limités aux éléments Mo, Na et Ca, et peuvent être généralisés à Ba pour Na, et à Al, K et Zn pour Ca. Étant donné les réserves sur la fiabilité des essais SG10 et SG11, notamment en termes de quantités de particules recueillies, seuls les résultats relatifs aux essais de la chaudière SG13 sont discutés ici.

Globalement, Na et Ca sont anti-corrélés aux quantités de fuels injectés. Le Na est corrélé négativement au fuel A, au WG et au GN, avec des coefficients de corrélation R compris entre -0,90 et -0,94 ($p < 0,1$) dans la fraction fine. Quant au Ca, il est principalement anti-corrélé avec la quantité de GN, avec $R = -0,97$ ($p < 0,05$) dans la fraction fine. La fraction $> 1\mu\text{m}$ présente le même type de résultats avec des corrélations légèrement moins marquées. Ces relations sont mises en évidence sur la Figure 9.

Le Mo est le seul élément à être positivement corrélé avec les quantités de fuels, en particulier en ce qui concerne les particules fines et le fuel B ($R = 0,96$, $p < 0,1$), comme le montre également la Figure 10. Des relations similaires mais moins marquées sont aussi observées pour le fuel A et le WG, et dans la fraction $> 1\mu\text{m}$.

Cela confirme que la quantité de fuels injectés (notamment fuel B) a tendance à augmenter les émissions en Mo, au contraire des autres éléments qui diminuent, en particulier avec le GN.

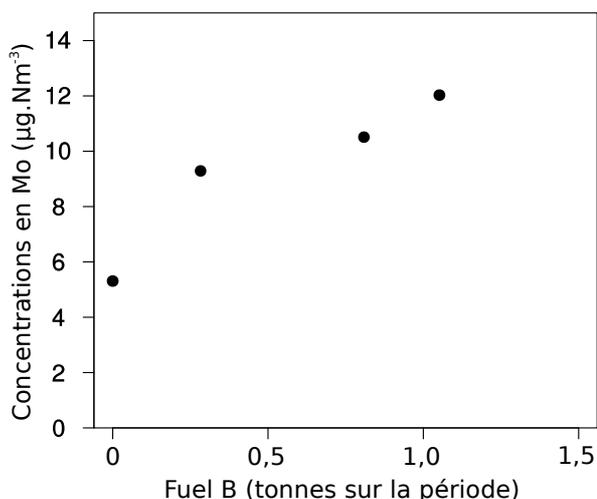


Figure 10. Concentrations en Mo dans la fraction fine (particules < 1 µm) en fonction de la quantité de fuel B injectée.

V-3- Comparaison avec l'étude SOCOTEC 2012

L'étude réalisée en 2012 par la société SOCOTEC, à la demande de Lyondell Chimie France, a fourni des résultats pouvant servir de base de comparaison avec la présente étude [SOCOTEC 2012].

Deux prélèvements avaient été effectués pendant 45 min et 75 min sur les chaudières SG13 et SG10, respectivement, et la totalité des particules avaient été collectée et analysée pour les éléments Mo, Na, Ca, Si, Fe et le carbone total et organique. Les conditions de fonctionnement des chaudières indiquées dans le rapport sont les suivantes,

« SOCOTEC-SG10 » : GN 0,5 t / Fuel A 0,9 t / Fuel B 1,1 t

« SOCOTEC-SG13 » : GN 0,4 t / Fuel A 1,1 t / Fuel B 2,0 t

Aucun waste gaz (WG) n'a été injecté lors de ces essais. En termes de proportions relatives de combustibles, les essais effectués par SOCOTEC se rapprochent de l'essai SG11 réalisé ici. Les essais SOCOTEC semblent avoir été conduits avec des proportions équivalentes de combustibles, à l'exception du fuel B dont la quantité est doublée entre l'essai « SOCOTEC-SG10 » et l'essai « SOCOTEC-SG13 ». Les quantités de particules prélevées sont d'ailleurs nettement plus élevées pour l'essai « SOCOTEC-SG13 » que pour l'essai « SOCOTEC-SG10 » (74,7 et 59,3 mg.Nm⁻³, respectivement). La part de Mo pour ces deux essais est strictement identique et s'élève à 87,1 %, soit 4 fois supérieure au maximum observé ici. La concentration en Na varie entre 1 et 3,5 mg.Nm⁻³, alors que les teneurs en Ca et Fe sont inférieures à 0,5 mg.Nm⁻³. Ces valeurs, obtenues pour les poussières totales, diffèrent fortement de ce qui a été observé ici, où le Mo tient une place nettement plus réduite vis-à-vis de Na et Ca.

Dans le but de réduire les émissions, LCF¹ a mis en place progressivement un travail d'optimisation des conditions de fonctionnement des chaudières. LCF a notamment agi sur le caractère agglutinant du fuel A, afin d'entraîner les particules sur les parois et de les récupérer lors des opérations de ramonage tri-quotidiennes. Le caractère agglomérant du fuel A peut s'expliquer par sa teneur élevée en eau. D'après les données recueillies par SOCOTEC pour ses essais, le fuel A contenait 30 % d'eau environ, alors que le fuel B n'en contenait que 7 %. Le fuel A était par ailleurs principalement constitué d'acétone (40 à 45%), ce qui est relativement proche de ce qui avait été indiqué en 2006 [BURGEAP 2006]. Les principaux constituants du fuel B sont le TBA (tertio-butyl alcool 10-20%), le MPG (monopropylène glycol 35-50%) et le IBG (isobutylène glycol 7-13%).

Les teneurs en Mo du fuel B pendant les essais 2012 étaient d'environ 85 %, et selon les calculs réalisés sur les bilans d'entrée/sortie, la quasi totalité se serait retrouvée dans les émissions [SOCOTEC 2012]. En revanche, ce n'était pas le cas pour le Na, présent à environ 25 % dans le fuel A, mais très peu dans les particules émises.

Les fortes différences observées avec la présente étude sont difficiles à expliquer. Si la connaissance des compositions des combustibles employés pourrait répondre en partie aux interrogations, il est nécessaire de considérer les incertitudes produites par la différence entre les paramètres de mise en œuvre de chaque étude, que ce soit en terme d'opérateurs, de matériel ou de conditions extérieures.

¹ Communication LCF, réunion du 9 octobre 2014.

VI- Conclusions

La totalité des 6 essais prévus a été réalisée à l'émission et dans les conditions de fonctionnement envisagées initialement. Les analyses minéralogiques et chimiques ont pu être effectuées sur les 6 essais. Au niveau opérationnel, cette première étape du projet MOLY atteste des particularités liées aux prélèvements sur des émissaires à l'échelle industrielle. La fiabilité des prélèvements par impaction sur émissaire industriel reste imparfaite, avec le passage de grosses particules dans les étages théoriquement réservés aux particules fines par exemple, ou encore des réserves émises sur les prélèvements dépassant 45 min (essais SG10 et SG11). De plus, les facteurs d'incertitude appliqués aux résultats et aux interprétations doivent être considérés avec une grande attention, compte tenu du nombre limité d'essais par rapport aux multiples conditions opératoires et à la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'émission de particules par de telles installations.

Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus ont permis d'établir plusieurs conclusions sur la nature et la composition des particules émises, ainsi que sur leur origine et les conditions favorisant leurs émissions.

Comme attendu, les particules émises sont majoritairement fines ($< 1\mu\text{m}$), confirmant les résultats obtenus précédemment, et la distribution en taille semble indépendante des quantités de combustibles employés. En revanche, la masse totale de particules émises semble également indépendante des quantités de combustibles, ce qui peut s'expliquer par l'action agglomérante du fuel A par exemple.

Le sodium (Na) est systématiquement majoritaire parmi les 8 éléments les plus concentrés dans les particules (25 à 35 %). Ses émissions semblent globalement corrélées négativement aux quantités de fuels employées, éventuellement en raison de la nature agglomérante du fuel A.

On retrouve également des contributions significatives de Ca, Ba, Al, K et Zn (5 à 20 % par élément) qui peuvent représenter jusqu'à 70 % de la masse totale des particules. Leur contribution semble indépendante de la nature et des quantités de combustibles utilisés, ce qui suggère une origine différente comme par exemple l'abrasion des matériaux réfractaires dans les chaudières.

Le molybdène (Mo) est le seul élément positivement corrélé aux quantités de combustibles, et plus particulièrement aux quantités de fuel B, comme attendu. Lorsque la part de Mo augmente, on constate une diminution de la part de Na, mais les contributions des autres éléments demeurent constantes. On peut noter qu'il est présent dans les émissions malgré l'absence d'injection de fuel B, en raison de la remise en suspension des particules agglutinées aux parois des chaudières et cheminées. Cela indique à priori que la remise en suspension de particules est un élément notable des émissions.

Le Mo est pratiquement absent des particules $> 1\mu\text{m}$ et représente 7 à 20 % des particules fines, alors qu'il était présent à 85 % lors de l'étude réalisée en 2012. Aucune hypothèse n'a pu être formulée pour expliquer cet écart, hormis le résultat d'un travail d'optimisation des conditions de fonctionnement des chaudières de LCF.

Le Mo ne semble pas présent strictement dans les formes chimiques attendues (MoO_3 notamment), mais aussi sous la formes de polymolybdates associés aux éléments Na, Ca, Fe ou Pb. Ces composés ne sont généralement pas référencés comme CMR par manque de connaissances ou d'études les concernant, mais il convient de les considérer comme tels étant donné la toxicité associée aux molybdates en général.

Bibliographie

INRS, Produits chimiques cancérogènes, mutagènes, toxiques pour la reproduction : Classification réglementaire, 2012

National Research Council (US) subcommittee on flame-retardant chemicals., 9, Calcium and zinc molybdates, 2000

BURGEAP, Rapport d'évaluation d'impact des émissions du site industriel Lyondell Chimie France à Fos-sur-Mer, 2006

SOCOTEC, Mesures de concentrations en polluants dans les rejets atmosphériques, 2012

R Core Team, R: A Language and Environment for Statistical Computing, 2013

Index des figures

Figure 1. Parts relatives des combustibles lors des prélèvements dans les cheminées SG1710 (SG10), SG1711 (SG11), et SG1713 (Max fuel B, Interm haut, Interm bas et 0 Fuel B.....	4
Figure 2. Fractions massiques des particules en fonction de leurs classes de tailles, pour les 6 essais réalisés.....	8
Figure 3. Image MEB d'une particule de gypse collectée sur le filtre absolu (fraction < 1 µm) de l'essai "Max fuel B" (chaudière SG13) avec un grossissement x1200.....	9
Figure 4. Images MEB des particules collectées sur la fraction fine (< 1 µm) lors de l'essai « Interm haut » (chaudière SG13) avec un grossissement de a) x500 et b) x12000.....	10
Figure 5. Images MEB du filtre absolu (fraction < 1 µm) de l'essai SG10, montrant des particules de a) Mo-Cu-Zn-Fe, b) Mo-Zn-Fe, c) Mo-Cu-Fe-Zn-Pb et d) Mo-Fe-Zn.....	10
Figure 6. Spectres de diffractométrie X pour les filtres absolus (< 1µm) des essais a) SG10 et b) « Max fuel B » (en rouge) et « Interm haut » (en bleu).....	12
Figure 7. Teneurs relatives des éléments analysés par ICP-AES dans les particules constituant a) la somme des fractions > 1 µm et b) la fraction fine (< 1 µm).....	15
Figure 8. Visualisation graphique des corrélations entre les concentrations mesurées pour les 8 éléments analysés (exprimées en mg.Nm-3). Des corrélations élevées sont relevées entre 7 des 8 éléments analysés (en bleu), parmi lesquels deux sous-groupes (en vert) présentent des corrélations remarquablement fortes.....	16
Figure 9. Evolution des concentrations en Na et Ca dans les fractions fines (particules < 1 µm) en fonction des quantités injectées de a) Fuel A et b) Gaz Naturel (GN).....	17
Figure 10. Concentrations en Mo dans la fraction fine (particules < 1 µm) en fonction de la quantité de fuel B injectée.....	17

Index des tableaux

Tableau 1. Paramètres des prélèvements à l'émission (cheminées SG10, SG11 et SG13).....	3
Tableau 2. Quantités de combustibles (tonnes sur la durée de prélèvement) injectées dans les chaudières pour chacun des 6 essais.....	4
Tableau 3. Concentrations (mg.Nm-3) des principaux éléments mesurés dans les filtres des 4 classes de tailles et pour les 6 essais effectués.....	14

Annexes

Annexe 1 : Rapport d'essai LYONDELLBASEL – Chaudières 10, 11 et 13 (Romain Leclercq - LECES, janvier 2014).

Annexe 2 : Étude MOLY, rapport d'analyses (Yves Noack – CEREGE, septembre 2014).

Annexe 3 : Photos des filtres prélevés par le LECES (Yves Noack – CEREGE).

Annexe 1

Rapport d'essai LYONDELLBASEL – Chaudières 10, 11 et 13

Romain Leclercq – LECES

janvier 2014

**Institut ECOCITOYEN – Fos-sur-Mer
RAPPORT D'ESSAI
CONTROLE
DES REJETS DE POLLUANTS À L'ATMOSPHERE**

LYONDELLBASEL – Chaudière 10 – 11 et 13

Date Intervention : 25 au 29 novembre 2013

INTERVENANTS :
R. LECLERCQ – J. LEFLAEC

CLIENT : Institut Ecocitoyen
Centre de Vie La Fossette - RD 268
13270 Fos-sur-Mer

N° de DOSSIER MAITRE : 8130262

REDACTEUR : Romain LECLERCQ

DESTINATAIRES : M. DRON Julien (1 copie)
Dossier Maître (1 copie)

	Vérificateur	Approbateur
Nom	R. LECLERCQ	P. LE LOUER
Fonction	Responsable d'agence	Directeur Général
Signature		

SOMMAIRE

1	OBJET DES MESURES	4
1.1	CONTEXTE DES MESURES.....	4
1.2	EXPRESSION DES RESULTATS	4
1.3	REMARQUES SUR LA CONFORMITE DE LA SECTION DE MESURE	4
1.4	REMARQUES SUR LA CONFORMITE DES PRELEVEMENTS.....	4
2	CHAUDIERE 10	5
2.1	DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	5
2.2	HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX).....	6
2.3	CARACTERISTIQUES AERAULIQUES	7
2.3.1	Principe de mesure des caractéristiques aérauliques	7
2.3.2	Matériel utilisé.....	7
2.3.3	Caractéristiques aérauliques	8
2.3.4	Respect de la mesure par rapport aUX normes NF EN ISO 16911-1, NF EN 13284-1 et NF EN 15259	9
2.4	GRANULOMETRIE DES POUSSIERS	10
2.4.1	description du principe de mesure.....	10
2.4.2	Granulometrie des poussières dans les fumées.....	10
3	CHAUDIERE 11	12
3.1	DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	12
3.2	HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX).....	13
3.3	CARACTERISTIQUES AERAULIQUES	14
3.3.1	Respect de la mesure par rapport aUX normes NF EN ISO 16911-1, NF EN 13284-1 et NF EN 15259	15
3.4	GRANULOMETRIE DES POUSSIERS	16
4	CHAUDIERE 13	17
4.1	DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	17
4.2	HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX).....	18
4.3	CARACTERISTIQUES AERAULIQUES	19
4.4	GRANULOMETRIE DES POUSSIERS	21
5	INCERTITUDES DE MESURES	24

TABLEAUX

TABLEAU 1. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	5
TABLEAU 2. MATERIEL UTILISE POUR LA DETERMINATION DE LA VITESSE.....	7
TABLEAU 3. CARTE DE VITESSES ET CARACTERISTIQUES AERAIQUES	8
TABLEAU 4. CONFORMITE DE LA SECTION DE PRELEVEMENT	9
TABLEAU 5. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 1.....	10
TABLEAU 6. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 2.....	11
TABLEAU 7. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	12
TABLEAU 8. CARTE DE VITESSES ET CARACTERISTIQUES AERAIQUES	14
TABLEAU 9. CONFORMITE DE LA SECTION DE PRELEVEMENT	15
TABLEAU 10. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 1.....	16
TABLEAU 11. DESCRIPTION DE L'INSTALLATION	17
TABLEAU 12. CARTE DE VITESSES ET CARACTERISTIQUES AERAIQUES	19
TABLEAU 13. CONFORMITE DE LA SECTION DE PRELEVEMENT	20
TABLEAU 14. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 1.....	21
TABLEAU 15. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 2.....	21
TABLEAU 16. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 3.....	22
TABLEAU 17. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 4.....	22
TABLEAU 18. DETAIL DES PRELEVEMENTS ESSAI 5.....	23
TABLEAU 19. INCERTITUDES DE MESURES	24

1 OBJET DES MESURES

1.1 CONTEXTE DES MESURES

Notre prestation correspond au contrôle des rejets atmosphériques des chaudières 10, 11 e 13 du site LyondellBasel situé à Fos su mer, en tenant compte des prescriptions de l'arrêté ministériel et des textes en vigueur.

Les composés mesurés sont les suivants :

Composés	Composés
Débit gazeux	Granulométrie

1.2 EXPRESSION DES RESULTATS

Les mesures sont exprimées dans les conditions normales de température et de pression (273 K, $1,013 \cdot 10^5$ Pa) sur gaz sec. L'unité utilisée est le normal mètre cube (m_0^3).

Les résultats des mesures sont donnés avec une incertitude valable pour un intervalle de confiance de 95 % avec un facteur d'élargissement $k = 2$. Le détail des calculs de mesures est présenté à partir du chapitre 4.

1.3 REMARQUES SUR LA CONFORMITE DE LA SECTION DE MESURE

L'emplacement de la section de mesure est conforme aux prescriptions normatives en vigueur.

1.4 REMARQUES SUR LA CONFORMITE DES PRELEVEMENTS

Aucun écart relatif à la conformité des prélèvements n'est à signaler en regard des normes.

L'humidité des fumées n'a pas permis de prélever sur une durée importante pour cause de condensation de l'eau dans le dekati.

2 CHAUDIERE 10

2.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Tableau 1. Description de l'installation

Installation	Nom usuel	Chaudière 10
	Secteur	Pétro-chimie
Outil de production	Type	Chaudière
	Description	Production de vapeur
	Type d'émission	Continue
Ventilateur d'extraction	Débit nominal	-
Traitement de fumées	Type	-
	Paramètres de fonctionnement	Régime normale
Section de mesurage	Positionnement	Cheminée
Système de surveillance	Type et Constructeur	-
	Valeurs durant le prélèvement	-

2.2 HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX)

Concernant les polluants émis sous forme gazeuse, la section de mesure possède les caractéristiques suivantes au sens de la norme NF EN 15259 et du guide d'application GA X43-551.

			L'émissaire objet de ce rapport se situe dans le cas suivant
A	Les effluents sont issus d'un seul émetteur et il n'y a pas d'entrée d'air, ou Les effluents sont issus de plusieurs émetteurs et la section de mesurage est située en aval d'un système d'homogénéisation tel qu'un ventilateur d'extraction et il n'y a pas d'entrée d'air en aval.	La section de mesurage est réputée homogène	X
B	La caractérisation de l'écoulement au niveau de la section de mesure à été réalisée par le laboratoire ayant procédé au contrôle précédent.	La section de mesurage a été déclarée homogène	
C	Le diamètre du conduit est < 0.35 m	L'homogénéité n'a pas à être vérifiée	
D	L'installation ne comporte qu'un axe de prélèvement Et/ou La plate forme de prélèvement ne permet pas l'exploration de l'ensemble de la section	La vérification de l'homogénéité ne peut être réalisée	
E	L'installation ne répond pas aux conditions précisées en A, B, C ou D ou nous ne disposons pas de résultats antérieurs. La mesure de l'homogénéité a été faite dans le cadre de cette campagne de mesure	Voir les résultats du mesurage dans le corps du rapport	

2.3 CARACTERISTIQUES AERAULIQUES

2.3.1 Principe de mesure des caractéristiques aérauliques

Les débits gazeux circulant dans les gaines sont déterminés par exploration des vitesses appliquant les références normatives suivantes :

- Norme NF EN ISO 16911-1 relative à « Émissions de sources fixes — Détermination manuelle et automatique de la vitesse et du débit-volume d'écoulement dans les conduits — Partie 1 : Méthode de référence manuelle ».
- Norme NF EN 14790 relative à la « Détermination de la vapeur d'eau dans les conduits »,
- Norme NF EN 13284-1 relative au « Prélèvement de poussière dans une veine gazeuse ».

Bien que cette dernière norme ne soit pas destinée à la mesure du débit de conduite, elle est utilisée pour la mesure de flux de poussière, qui lui, nécessite la connaissance du débit dans le conduit ; en outre, le réglage de l'isocinétisme nécessite de connaître les vitesses aux points de prélèvement ; la norme sert donc de référence pour définir l'emplacement des points de mesure lorsque des mesures manuelles sont effectuées.

La mesure de débit consiste à :

- Définir dans la section de mesure la position des points de mesure qui devront être choisis en nombre suffisant pour connaître la répartition des vitesses de façon satisfaisante,
- Mesurer la pression différentielle (P_i) existant entre les prises de pression totale (P_t) et statique (P_s) d'un tube Pitot placé en ces points ainsi que la masse volumique du fluide dans les conditions de mesure,
- Déterminer la vitesse locale de l'écoulement (V_i) sur la base des mesures précédentes,
- Calculer par une méthode arithmétique la vitesse moyenne débitante par l'aire de section du conduit,
- Déterminer le débit réel humide (Q_v) égal au produit de la vitesse moyenne débitante par l'aire de section du conduit,
- Déterminer l'humidité des fumées pour exprimer le débit des fumées sèches,
- Déterminer la température en chaque point et la pression absolue dans la gaine pour exprimer les débits dans les conditions normales.

2.3.2 Matériel utilisé

Le matériel nécessaire à l'exploration du profil des vitesses est constitué d'un tube de Pitot de type L relié à un micro manomètre différentiel de précision.

Tableau 2. Matériel utilisé pour la détermination de la vitesse

Paramètres	Méthodes et appareillages	Normes de référence	Identifiant
Pression atmosphérique	Baromètre	-	AC415
Température	Thermocouple type K (chromel – alumel) et thermomètre numérique.	-	IMP217
Vitesse	Tube Pitot type	NF EN ISO 16911	AC619
	Micromanomètre		IMP217

2.3.3 Caractéristiques aérauliques

Les caractéristiques aérauliques de l'installation contrôlée sont détaillées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Carte de vitesses et caractéristiques aérauliques

CARTE DE VITESSE		
Essai n°	Mesure	
Date	26/11/13	
Heure	11:00 - 11:10	
Points de mesure (cm)	Vitesses (m/s)	
Axe 1	5	5,3
	17	5,9
	33	6,2
	63	6,7
	93	6,5
	108	6,8
	120	6,6
Axe 2	5	5,6
	17	5,9
	33	6,1
	63	6,5
	93	6,3
	108	6,6
	120	6,8
Données gaz		
Pression atmo. (hPa)	1005	
Teneur moyenne H ₂ O (% vol/vol hum)	40,0	
Masse volumique normale fumées sèches(kg/m ₀ ³)	1,258	
Masse volumique normale humide(kg/m ₀ ³)	0,755	
Masse volumique (kg/m ³)	0,412	
Caractéristiques aérauliques		
Débit réel (m ³ /h)	27700	
Débit normal (m ₀ ³ /h) sec	9100	
Débit normal (m ₀ ³ /h) hum	15100	
Vitesse moyenne (m/s)	6,3	
Surface section (m ²)	1,2	
Pression statique (hPa)	-0,6	
Pression absolue (hPa)	1004,4	
Température (°C)	223,0	
Rapport Vmax/Vmin	1,3	

2.3.4 Respect de la mesure par rapport aUX normes NF EN ISO 16911-1, NF EN 13284-1 et NF EN 15259

Tableau 4. Conformité de la section de prélèvement

Caractéristiques générales du conduit	Forme de la gaine	circulaire	
	Dimension des gaines (m)	1,25 m	
	Diamètre hydraulique (m)	1,25	
Emplacement de la section de mesure	Distance de longueur droite en amont en (m)	15	C
	Distance de longueur droite en aval en (m)	15	C
Plateforme d'accès et conditions d'installation du matériel	Dimension de la passerelle (m ²)	5	C
	Zone de dégagement (m)	1	NC
Points prélèvement	Nombre de brides sur le conduit	4	C
	Brides normalisées	oui	
	Type de bride	100 x 400	
	Nombre de lignes de prélèvement pour conformité selon NFX 44-052 & NF EN 13284-1	1	C
Vitesses	Rapport Vmax/Vmin <3	1,3	C
	Angle d'écoulement des gaz inférieur à 15°	0	C
	Essai répétabilité sur site (? 5% de la vitesse)	/	C
	Ecart température inférieur à 5% de la température moyenne	/	C
	P. différentielle minimale sur la section de mesurage >0,5 mm CE	/	C

2.4 GRANULOMETRIE DES POUSSIÈRES

2.4.1 description du principe de mesure

La mesure de la granulométrie des poussières est réalisée par prélèvement isocinétique suivant la norme **ISO 23210** au moyen d'un impacter DEKATI positionné dans la cheminée.

Cette méthode classe les particules suivant leur diamètre aérodynamique. L'appareil est composé de 4 étages permettant la classification suivante :

Etage	D50% (μm)	Fonction
PM-10	10	Collecte particules $> 10 \mu\text{m}$
PM-2,5	2,5	Collecte particules $> 2,5 \mu\text{m}$
PM-1	1,0	Collecte particules $> 1 \mu\text{m}$
Filtre	≈ 0	Collecte particules $< 1 \mu\text{m}$

2.4.2 Granulometrie des poussières dans les fumées

La granulométrie des poussières de l'installation contrôlée sont détaillées dans le Tableau 5.

Tableau 5. Détail des prélèvements essai 1

Installation	10
Date	26/11/13
Pression baro (mbar)	1005
Heure début	13:25
Heure fin	14:20
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	389,87
Volume final (m3)	390,282
Temp comteur ($^{\circ}\text{C}$)	10
Pression compteur (mbar)	905
Temp de prélèvement (min)	20
Débit de prélèvement	20,6
V normalisé (Nm3 sec)	0,355
Filtre $> 10 \mu\text{m}$	2a
$10 \mu\text{m} >$ Filtre $> 2,5 \mu\text{m}$	2b
$2,5 \mu\text{m} >$ Filtre $> 1 \mu\text{m}$	2c
Filtre $< 1 \mu\text{m}$	2d

Tableau 6. Détail des prélèvements essai 2

Prélèvement Dekati

Installation	10
Date	26/11/13
Pression baro (mbar)	1005
Heure début	14:56
Heure fin	17:00
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	390,282
Volume final (m3)	392,255
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	905
Temp de prélèvement (min)	94
Débit de prélèvement	21,0
V normalisé (Nm3 sec)	1,700
Filtre > 10 µm	48741
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48742
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48743
Filtre < 1 µm	48744

3 CHAUDIERE 11

3.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Tableau 7. Description de l'installation

Installation	Nom usuel	Chaudière 11
	Secteur	Pétro-chimie
Outil de production	Type	Chaudière
	Description	Production de vapeur
	Type d'émission	Continue
Ventilateur d'extraction	Débit nominal	-
Traitement de fumées	Type	-
	Paramètres de fonctionnement	Régime normale
Section de mesurage	Positionnement	Cheminée
Système de surveillance	Type et Constructeur	-
	Valeurs durant le prélèvement	-

3.2 HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX)

Concernant les polluants émis sous forme gazeuse, la section de mesure possède les caractéristiques suivantes au sens de la norme NF EN 15259 et du guide d'application GA X43-551.

			L'émissaire objet de ce rapport se situe dans le cas suivant
A	Les effluents sont issus d'un seul émetteur et il n'y a pas d'entrée d'air, ou Les effluents sont issus de plusieurs émetteurs et la section de mesurage est située en aval d'un système d'homogénéisation tel qu'un ventilateur d'extraction et il n'y a pas d'entrée d'air en aval.	La section de mesurage est réputée homogène	X
B	La caractérisation de l'écoulement au niveau de la section de mesure à été réalisée par le laboratoire ayant procédé au contrôle précédent.	La section de mesurage a été déclarée homogène	
C	Le diamètre du conduit est < 0.35 m	L'homogénéité n'a pas à être vérifiée	
D	L'installation ne comporte qu'un axe de prélèvement Et/ou La plate forme de prélèvement ne permet pas l'exploration de l'ensemble de la section	La vérification de l'homogénéité ne peut être réalisée	
E	L'installation ne répond pas aux conditions précisées en A, B, C ou D ou nous ne disposons pas de résultats antérieurs. La mesure de l'homogénéité a été faite dans le cadre de cette campagne de mesure	Voir les résultats du mesurage dans le corps du rapport	

3.3 CARACTERISTIQUES AERAIQUES

Les caractéristiques aérauliques de l'installation contrôlée sont détaillées dans le tableau 8.

Tableau 8. Carte de vitesses et caractéristiques aérauliques

CARTE DE VITESSE		
Essai n°	Mesure	
Date	26/11/13	
Heure	9:30 - 9:40	
Points de mesure (cm)	Vitesses (m/s)	
Axe 1	5	7,2
	17	6,9
	33	6,5
	63	7,2
	93	6,9
	108	6,1
	120	6,6
	Axe 2	5
17		2,3
33		6,7
63		7,0
93		7,1
108		7,6
120		7,7
Données gaz		
Pression atmo. (hPa)	1005	
Teneur moyenne H ₂ O (% vol/vol hum)	40,0	
Masse volumique normale fumées sèches(kg/m ₀ ³)	1,258	
Masse volumique normale humide(kg/m ₀ ³)	0,755	
Masse volumique (kg/m ³)	0,423	
Caractéristiques aérauliques		
Débit réel (m ³ /h)	29300	
Débit normal (m ₀ ³ /h) sec	9900	
Débit normal (m ₀ ³ /h) hum	16400	
Vitesse moyenne (m/s)	6,6	
Surface section (m ²)	1,2	
Pression statique (hPa)	-0,6	
Pression absolue (hPa)	1004,4	
Température (°C)	210,0	
Rapport Vmax/Vmin	3,4	

3.3.1 Respect de la mesure par rapport aUX normes NF EN ISO 16911-1, NF EN 13284-1 et NF EN 15259

Tableau 9. Conformité de la section de prélèvement

Caractéristiques générales du conduit	Forme de la gaine	circulaire	
	Dimension des gaines (m)	1,25 m	
	Diamètre hydraulique (m)	1,25	
Emplacement de la section de mesure	Distance de longueur droite en amont en (m)	15	C
	Distance de longueur droite en aval en (m)	15	C
Plateforme d'accès et conditions d'installation du matériel	Dimension de la passerelle (m ²)	5	C
	Zone de dégagement (m)	1	NC
Points prélèvement	Nombre de brides sur le conduit	4	C
	Brides normalisées	oui	
	Type de bride	100 x 400	
	Nombre de lignes de prélèvement pour conformité selon NFX 44-052 & NF EN 13284-1	1	C
Vitesses	Rapport Vmax/Vmin <3	1,3	C
	Angle d'écoulement des gaz inférieur à 15°	0	C
	Essai répétabilité sur site (? 5% de la vitesse)	/	C
	Ecart température inférieur à 5% de la température moyenne	/	C
	P. différentielle minimale sur la section de mesurage >0,5 mm CE	/	C

3.4 GRANULOMETRIE DES POUSSIÈRES

La granulométrie des poussières de l'installation contrôlée sont détaillées dans le tableau 10.

Tableau 10. Détail des prélèvements essai 1

Prélèvement Dekati	
Installation	11
Date	26/11/13
Pression baro (mbar)	1005
Heure début	09:55
Heure fin	11:55
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	387,65
Volume final (m3)	389,87
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	905
Temp de prélèvement (min)	75
Débit de prélèvement	19,6
V normalisé (Nm3 sec)	1,913
Filtre > 10 µm	48718
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48725
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48726
Filtre < 1 µm	48728

4 CHAUDIERE 13

4.1 DESCRIPTION DE L'INSTALLATION

Tableau 11. Description de l'installation

Installation	Nom usuel	Chaudière 13
	Secteur	Pétro-chimie
Outil de production	Type	Chaudière
	Description	Production de vapeur
	Type d'émission	Continue
Ventilateur d'extraction	Débit nominal	-
Traitement de fumées	Type	-
	Paramètres de fonctionnement	Essai 1 et 2 : GN ~ 580 g WG : 500 kg Fioul A : 500 kg Fioul B : 900 kg Essai 3 : GN : 800 kg WG : 500 kg FA : 500 kg FB : 550 kg Essai 4 : GN : 1060 kg WG : 500 kg FA : 400 kg FB : 0 kg Essai 5 : GN : 450 kg WG : 460 kg FA : 400 kg FB : 500 kg
Section de mesurage	Positionnement	Cheminée
Système de surveillance	Type et Constructeur	-
	Valeurs durant le prélèvement	-

4.2 HOMOGENEITE DE LA SECTION DE MESURE (COMPOSES GAZEUX)

Concernant les polluants émis sous forme gazeuse, la section de mesure possède les caractéristiques suivantes au sens de la norme NF EN 15259 et du guide d'application GA X43-551.

			L'émissaire objet de ce rapport se situe dans le cas suivant
A	Les effluents sont issus d'un seul émetteur et il n'y a pas d'entrée d'air, ou Les effluents sont issus de plusieurs émetteurs et la section de mesurage est située en aval d'un système d'homogénéisation tel qu'un ventilateur d'extraction et il n'y a pas d'entrée d'air en aval.	La section de mesurage est réputée homogène	X
B	La caractérisation de l'écoulement au niveau de la section de mesure à été réalisée par le laboratoire ayant procédé au contrôle précédent.	La section de mesurage a été déclarée homogène	
C	Le diamètre du conduit est < 0.35 m	L'homogénéité n'a pas à être vérifiée	
D	L'installation ne comporte qu'un axe de prélèvement Et/ou La plate forme de prélèvement ne permet pas l'exploration de l'ensemble de la section	La vérification de l'homogénéité ne peut être réalisée	
E	L'installation ne répond pas aux conditions précisées en A, B, C ou D ou nous ne disposons pas de résultats antérieurs. La mesure de l'homogénéité a été faite dans le cadre de cette campagne de mesure	Voir les résultats du mesurage dans le corps du rapport	

4.3 CARACTERISTIQUES AERAIQUES

Les caractéristiques aérauliques de l'installation contrôlée sont détaillées dans le tableau 12.

Tableau 12. Carte de vitesses et caractéristiques aérauliques

CARTE DE VITESSE		
Essai n°	Mesure	
Date	28/11/13	
Heure	10:00 - 10:10	
Points de mesure (cm)	Vitesses (m/s)	
Axe 1	5	5,4
	17	6,0
	33	5,9
	63	6,0
	93	6,2
	108	6,4
	120	6,8
Axe 2	5	5,7
	17	6,3
	33	6,7
	63	7,1
	93	6,4
	108	6,1
	120	5,7
Données gaz		
Pression atmo. (hPa)	1005	
Teneur moyenne H ₂ O (% vol/vol hum)	40,0	
Masse volumique normale fumées sèches(kg/m ₀ ³)	1,258	
Masse volumique normale humide(kg/m ₀ ³)	0,755	
Masse volumique (kg/m ³)	0,398	
Caractéristiques aérauliques		
Débit réel (m ³ /h)	27300	
Débit normal (m ₀ ³ /h) sec	8700	
Débit normal (m ₀ ³ /h) hum	14400	
Vitesse moyenne (m/s)	6,2	
Surface section (m ²)	1,2	
Pression statique (hPa)	-0,6	
Pression absolue (hPa)	1004,4	
Température (°C)	240,0	
Rapport Vmax/Vmin	1,3	

4.3.1 Respect de la mesure par rapport aUX normes NF EN ISO 16911-1, NF EN 13284-1 et NF EN 15259

Tableau 13. Conformité de la section de prélèvement

Caractéristiques générales du conduit	Forme de la gaine	circulaire	
	Dimension des gaines (m)	1,25 m	
	Diamètre hydraulique (m)	1,25	
Emplacement de la section de mesure	Distance de longueur droite en amont en (m)	15	C
	Distance de longueur droite en aval en (m)	15	C
Plateforme d'accès et conditions d'installation du matériel	Dimension de la passerelle (m ²)	5	C
	Zone de dégagement (m)	1	NC
Points prélèvement	Nombre de brides sur le conduit	4	C
	Brides normalisées	oui	
	Type de bride	100 x 400	
	Nombre de lignes de prélèvement pour conformité selon NFX 44-052 & NF EN 13284-1	1	C
Vitesses	Rapport Vmax/Vmin <3	1,3	C
	Angle d'écoulement des gaz inférieur à 15°	0	C
	Essai répétabilité sur site (? 5% de la vitesse)	/	C
	Ecart température inférieur à 5% de la température moyenne	/	C
	P. différentielle minimale sur la section de mesurage >0,5 mm CE	/	C

4.4 GRANULOMETRIE DES POUSSIÈRES

La granulométrie des poussières de l'installation contrôlée sont détaillées dans le Tableau 5.

Tableau 14. Détail des prélèvements essai 1

Prélèvement Dekati	
Installation	13
Date	25/11/13
Pression baro (mbar)	1007
Heure début	10:30
Heure fin	12:00
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	386,141
Volume final (m3)	387,65
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	907
Temp de prélèvement (min)	70
Débit de prélèvement	21,6
V normalisé (Nm3 sec)	1,303
Filtre > 10 µm	1A
10 µm > Filtre > 2,5 µm	1B
2,5 µm > Filtre > 1 µm	1C
Filtre < 1 µm	1D

Tableau 15. Détail des prélèvements essai 2

Prélèvement Dekati	
Installation	13
Date	29/11/13
Pression baro (mbar)	1002
Heure début	10:47
Heure fin	12:07
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	392,255
Volume final (m3)	392,951
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	902
Temp de prélèvement (min)	35
Débit de prélèvement	19,9
V normalisé (Nm3 sec)	0,598
Filtre > 10 µm	48738
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48737
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48739
Filtre < 1 µm	48740

Tableau 16. Détail des prélèvements essai 3

Prélèvement Dekati

Installation	13
Date	29/11/13
Pression baro (mbar)	1002
Heure début	13:05
Heure fin	14:06
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	392,951
Volume final (m3)	393,729
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	902
Temp de prélèvement (min)	41
Débit de prélèvement	19,0
V normalisé (Nm3 sec)	0,668
Filtre > 10 µm	48747
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48745
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48746
Filtre < 1 µm	48748

Tableau 17. Détail des prélèvements essai 4

Prélèvement Dekati

Installation	13
Date	29/11/13
Pression baro (mbar)	1002
Heure début	15:22
Heure fin	16:00
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	393,729
Volume final (m3)	394,533
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	902
Temp de prélèvement (min)	38
Débit de prélèvement	21,2
V normalisé (Nm3 sec)	0,691
Filtre > 10 µm	48722
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48723
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48721
Filtre < 1 µm	48720

Tableau 18. Détail des prélèvements essai 5**Prélèvement Dekati**

Installation	13
Date	29/11/13
Pression baro (mbar)	1002
Heure début	16:43
Heure fin	17:17
Dep compteur (mbar)	-100
Volume ini (m3)	394,533
Volume final (m3)	395,092
Temp comteur (°c)	10
Pression compteur (mbar)	902
Temp de prélèvement (min)	29
Débit de prélèvement	19,3
V normalisé (Nm3 sec)	0,480
Filtre > 10 µm	48733
10 µm > Filtre > 2,5 µm	48734
2,5 µm > Filtre > 1 µm	48735
Filtre < 1 µm	48736

5 INCERTITUDES DE MESURES

Les incertitudes de mesure sont exprimées en fonction des concentrations obtenues en général suivant les recommandations sur la mesure des émissions de polluants atmosphériques des installations fixes. Les incertitudes de mesures pour les installations contrôlées sont présentées dans le *Tableau 19*.

Tableau 19. Incertitudes de mesures

Incertitudes relatives (%) avec un coefficient de confiance k=2 Caractéristiques aérauliques	Débit normal (m ³ /h) sec	10%
	Vitesse moyenne (m/s)	10%
	Surface section (m ²)	2%
	Teneur moyenne H ₂ O (% volv/vol hum)	20%

Annexe 2

Étude MOLY, rapport d'analyses

Yves Noack – CEREGE

septembre 2014

Étude MOLY

Caractérisation des particules prélevées en cheminée sur le site LyondellBasell Fos sur Mer

Yves Noack
CEREGE
UMR 7330 CNRS – AMU
Technopôle de l'Environnement Arbois – Méditerranée
BP 80
13545 AIX en Provence Cedex 4
Tél : 04 42 97 15 28
Mail : noack@cerege.fr

29 Septembre 2014

Étude MOLY

I Les prélèvements disponibles

Sur l'ensemble des essais faits par le LECES, 7 sont utilisables pour des analyses. Le premier essai sur la cheminée 10 est fait sur des filtres en polycarbonate, les autres sont faits sur des filtres en Quartz.

Le type de filtre ayant été changé sur le terrain, pour causes de contraintes techniques, ils n'ont pas pu être pesés. On ne disposera donc pas de données sur les flux de poussières.

On dispose au total de 28 filtres avec 2 essais sur la cheminée 10, un sur la cheminée 11 et 4 sur la cheminée 13 (Tableau I)

	> 10	2.5 – 10	1 – 2.5	< 1
10-1	LB-2a	LB-2c	LB-2d	LB-2d
10-2	48741	48742	48743	48744
11-1	48718	48725	47726	48728
13-2	48738	48737	478739	48740
13-3	48747	48745	48746	48748
13-4	48722	48723	48721	48720
13-5	48733	48734	48735	48736

Tableau I : Nomenclature des filtres en fonction des essais et de la granulométrie (en μm)

Les conditions des différents essais sont indiquées dans le Tableau II

Sur ces filtres, les études suivantes ont été faites :

- analyse minéralogique par diffraction des rayons X
- analyse chimique par ICP AES
- microscopie électronique à balayage

	GN (kg)	WG (kg)	Fioul A (kg)	Fioul B (kg)	V (Nm ³)	T (°C)	Couleur
10-1	204	5	809	1275	0,355	223	Blanc/jaune
10-2	204	5	809	1275	1,700	223	Orange
11-1	875	0	743	1238	1,913	210	Bleu-vert
13-2	580	500	500	900	0,598	240	Bleu
13-3	800	500	500	550	0,668	240	Bleu
13-4	1060	500	400	0	0,691	240	Blanc
13-5	450	460	200	500	0,480	240	Jaunâtre

Tableau II : Caractéristiques des conditions de prélèvement et couleur du filtre absolu

Les données sur la cheminée 13 sont celles figurant dans le rapport LECES ; pour les cheminées 10 et 11, le rapport indiquant « régime normal », ce sont les valeurs fournies par Sandrine Barthe dans un mail en date du 27 Février 2014 qui sont indiquées

II Description des filtres

Les photos de l'ensemble des filtres figurent en annexe

Essai 10-1 : le filtre absolu apparaît partiellement couvert, de couleur blanc/jaune ; pour les autres filtres, des particules sont visibles uniquement sur la fraction 2.5-10 µm

Essai 10-2 : tous les filtres sont orange, avec un dépôt homogène (pas de taches visibles)

Essai 11-1 : dépôt visible bleu-vert uniquement sur le filtre absolu

Essai 13-2 : filtre absolu bleu, taches visibles pour les fractions 1-2.5 et 2.5-10 µm

Essai 13-3 : similaire à l'essai 13-2, mais plus clair pour le filtre absolu (sans doute moins de particules)

Essai 13-4 : filtre absolu blanc, pas de taches visibles sur les autres

Essai 13-5 : filtre absolu légèrement jaunâtre, pas de taches visibles pour les autres

III Étude minéralogique

L'étude minéralogique a été faite sur des morceaux de filtre absolu et dans certains cas sur des particules séparées par ultrasonication dans de l'eau, le filtre causant un bruit de fond gênant pour l'identification des phases.

Les phases minérales présentes sont différentes en fonction de la cheminée

Cheminée 10 :

Le filtre absolu ($< 1 \mu\text{m}$) du prélèvement 2 montre clairement prépondérante de sulfate de calcium (sous différentes formes) et l'existence d'un oxyde de Molybdène et de Calcium (Figure 1).

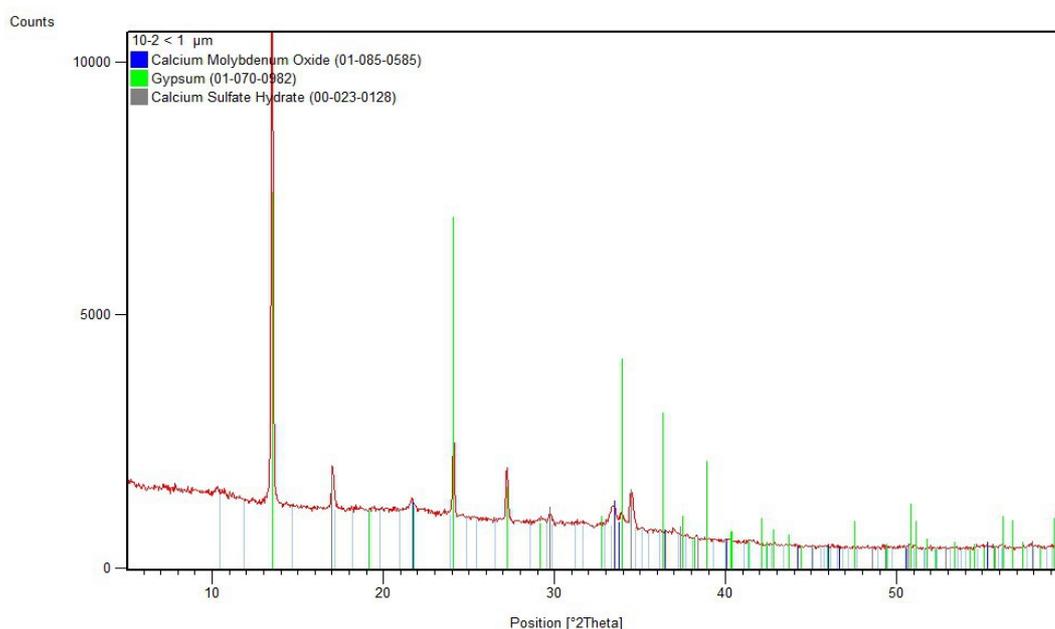


Figure 1 : Spectre diffractométrie X pour l'essai 10-2, filtre absolu

Cheminée 11 :

Le filtre absolu du prélèvement 1 (Figure 2) montre un spectre intermédiaire entre celui de la cheminée 10 (présence de Sulfate de Calcium) et ceux de la cheminée 13 (présence d'Oxydes de Molybdène complexes).

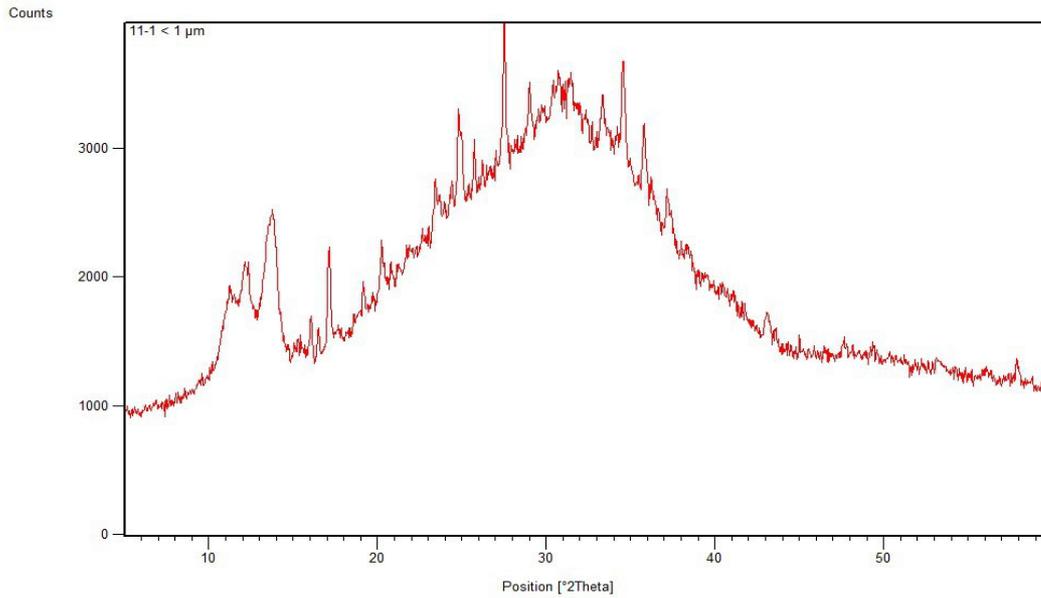


Figure 2 : Spectre diffractométrie X pour l'essai 11-1, filtre absolu

Cheminée 13 :

Les spectres des filtres absolus des prélèvements 2 et 3 sont identiques (Figure 3). Les spectres des prélèvements 4 et 5 sont par contre différents (Figures 4 et 5), mais l'ensemble des spectres sont d'allures générales similaires et montrent la présence d'un mélange d'oxydes de Molybdène de forme générale $R^{2+} Mo_x O_{3x+1}$ ou $R^+_2 Mo_x O_{3x+1}$ ou $R = Fe, K, Na$

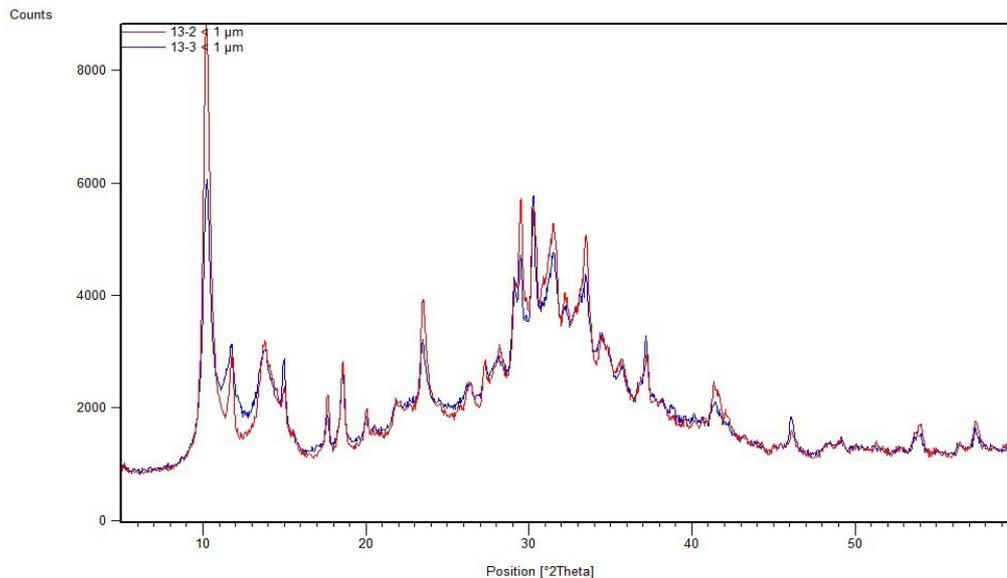


Figure 3 : Spectre diffractométrie X pour les essais 13-2 et 13-3, filtres absolus

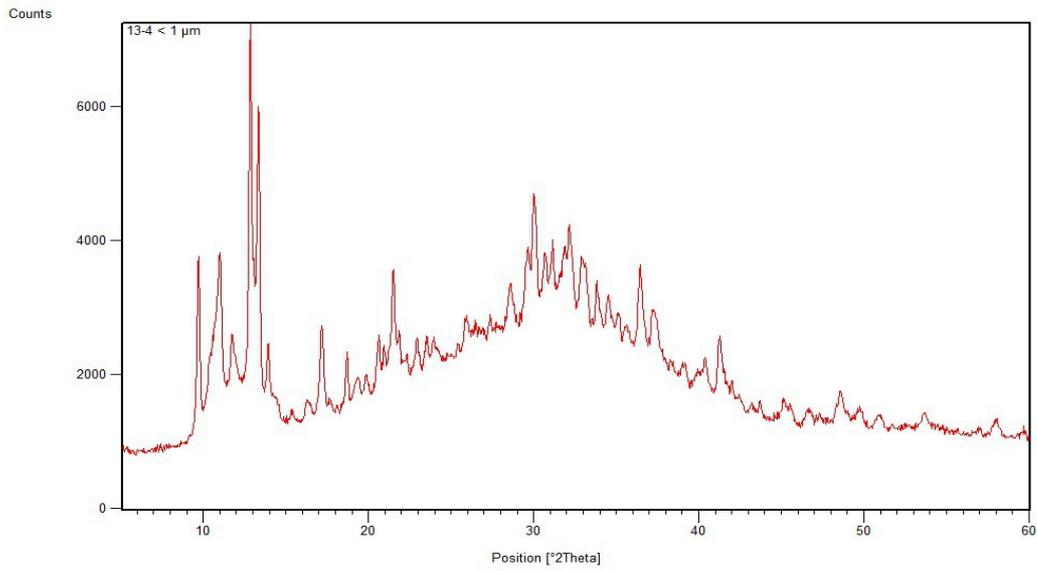


Figure 4 : Spectre diffractométrie X pour l'essai 13-4, filtre absolu

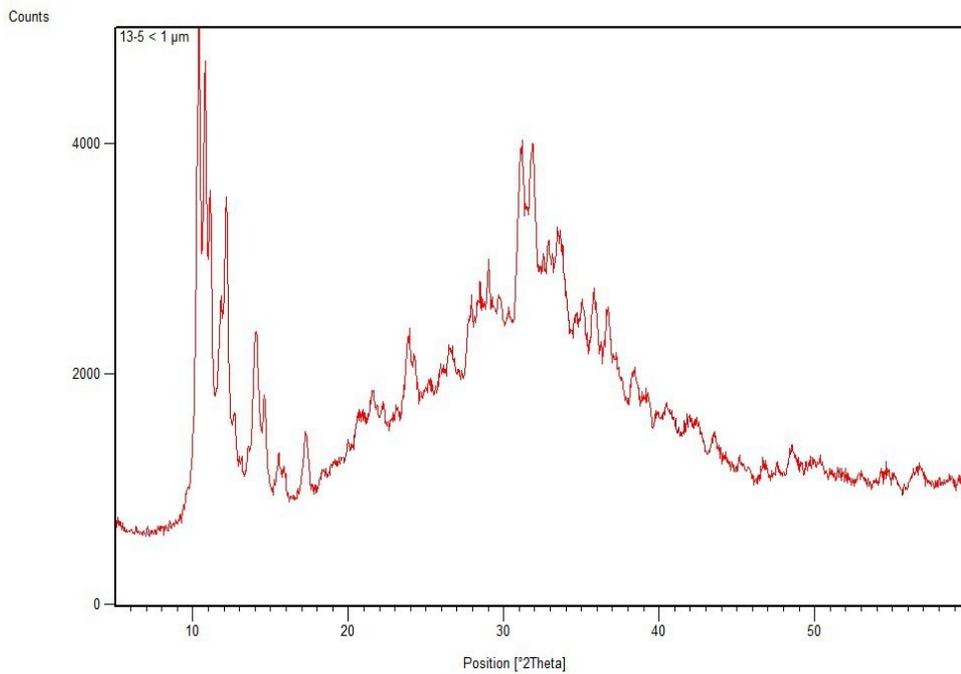


Figure 5 : Spectre diffractométrie X pour l'essai 13-5, filtre absolu

IV Composition chimique

Des analyses chimique par voie humide (attaque eau régale et ICP-AES) ont été réalisées sur l'ensemble des filtres

Les éléments analysés sont : Mo, Ba, Fe, Zn , Na, Ca, K, Al

Les résultats (Tableau III) sont exprimés en mg/Nm³.

Pour le filtre de la fraction 2.5 – 1 µm de l'essai 11-1, toutes les valeurs sont inférieures à la limite de détection, sans doute par insuffisance de matière.

Les résultats principaux ressortant de l'étude de ce tableau sont:

- les éléments analysés sont concentrés entre 45 et 55 % dans la fraction la plus fine (< 1 µm) (Figure 6)
- la somme des éléments analysés est de 30 à 40 mg/Nm³ pour les cheminées 10 et 11, voisine de 100 mg/Nm³ pour les essais 2, 3 et 4 de la cheminée 13 et de 140 mg/m³ pour l'essai 5 (Figure 7).
- en fraction relative des éléments analysés, le Sodium est le plus important, augmentant de l'essai 10-2 à l'essai 13-4 (Figure 8) ; viennent ensuite, Baryum, Calcium, Potassium, Zinc et Aluminium avec des fractions stables d'un essai à l'autre. Pour le Molybdène, c'est dans les essais 13-2 et 13-3 que sa fraction est la plus élevée et dans l'essai 11-1, la plus faible.
- les essais 13-2 et 13-3 sont ceux qui contiennent le plus de Molybdène (Figure 9). Le Molybdène est essentiellement présent (de 70 % pour la cheminée 10 à plus de 90 % pour l'essai 13-5) dans le filtre absolu (fraction < 1µm) (Figure 10) .

mg/Nm ³	Mo	Ba	Fe	Na	Zn	Ca	K	Al
10-2 > 10	0,17	0,83	0,15	1,63	0,76	1,06	0,86	0,70
10-2 10 - 2.5	0,16	0,88	0,16	1,65	0,80	1,13	0,82	0,74
10-2 2.5 - 1	0,27	0,95	0,34	1,93	0,95	1,31	1,00	0,85
10-2 < 1	1,34	2,12	1,24	4,39	2,18	3,04	2,30	1,98
11-1 > 10	0,00	0,71	0,02	1,36	0,41	0,58	0,45	0,46
11-1 10 - 2.5	0,00	0,90	0,02	1,82	0,48	0,75	0,61	0,58
11-1 2.5 - 1	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
11-1 < 1	1,10	1,78	0,33	3,73	1,86	2,15	1,81	1,72
13-2 > 10	0,02	1,68	0,06	3,24	1,37	1,86	1,43	1,40
13-2 10 - 2.5	0,24	2,22	0,08	4,29	1,80	2,52	1,89	1,94
13-2 2.5 - 1	0,40	2,44	0,19	4,88	1,91	2,66	2,24	2,13
13-2 < 1	12,03	6,77	0,25	13,99	5,38	7,20	6,84	5,91
13-3 > 10	0,11	2,75	0,07	5,51	1,50	2,22	1,76	1,78
13-3 10 - 2.5	0,27	1,72	0,04	3,20	1,00	1,41	0,89	1,07
13-3 2.5 - 1	0,34	2,34	0,05	4,96	1,38	1,98	1,61	1,59
13-3 < 1	10,51	5,45	0,34	14,41	5,03	7,31	6,89	5,98
13-4 > 10	0,04	2,30	0,05	4,63	1,27	1,89	1,54	1,51
13-4 10 - 2.5	0,06	2,63	0,05	5,11	1,45	2,08	1,69	1,66
13-4 2.5 - 1	0,17	2,64	0,05	5,23	1,36	2,06	1,64	1,67
13-4 < 1	5,31	5,31	0,21	19,55	4,66	6,70	5,99	5,59
13-5 > 10	0,27	3,95	0,08	7,72	2,28	3,15	2,25	2,54
13-5 10 - 2.5	0,07	3,54	0,07	6,61	1,96	2,74	2,04	2,21
13-5 2.5 - 1	0,02	4,05	0,09	7,55	2,27	3,05	2,39	2,53
13-5 < 1	9,29	11,81	0,25	26,12	6,60	9,49	7,97	8,05

Tableau III : Composition chimique en mg/Nm³

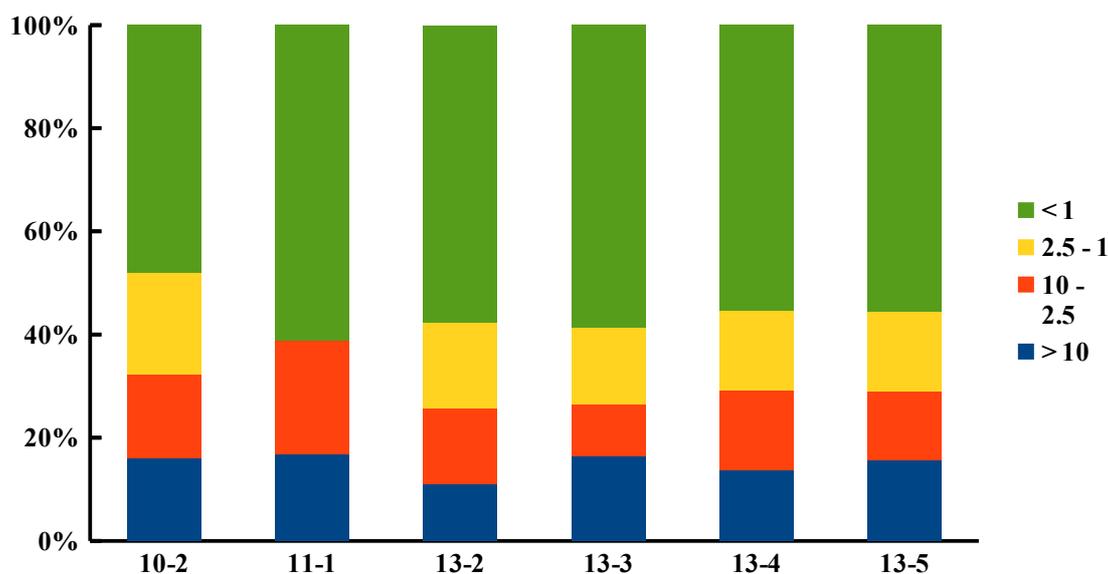


Figure 6 : répartition des éléments analysés en fonction de la granulométrie

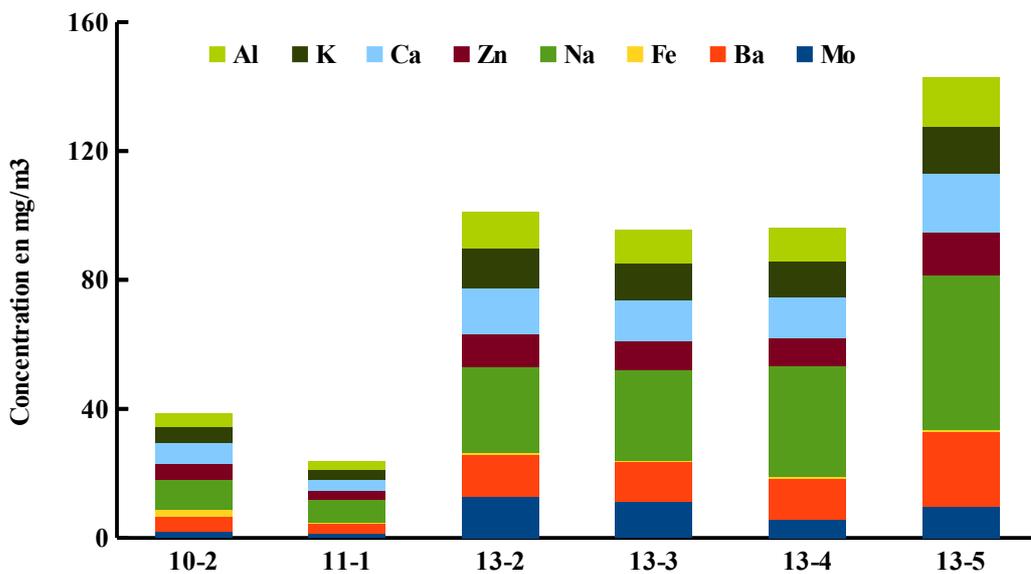


Figure 7: Concentrations globales absolues des prélèvements, toutes fractions confondus

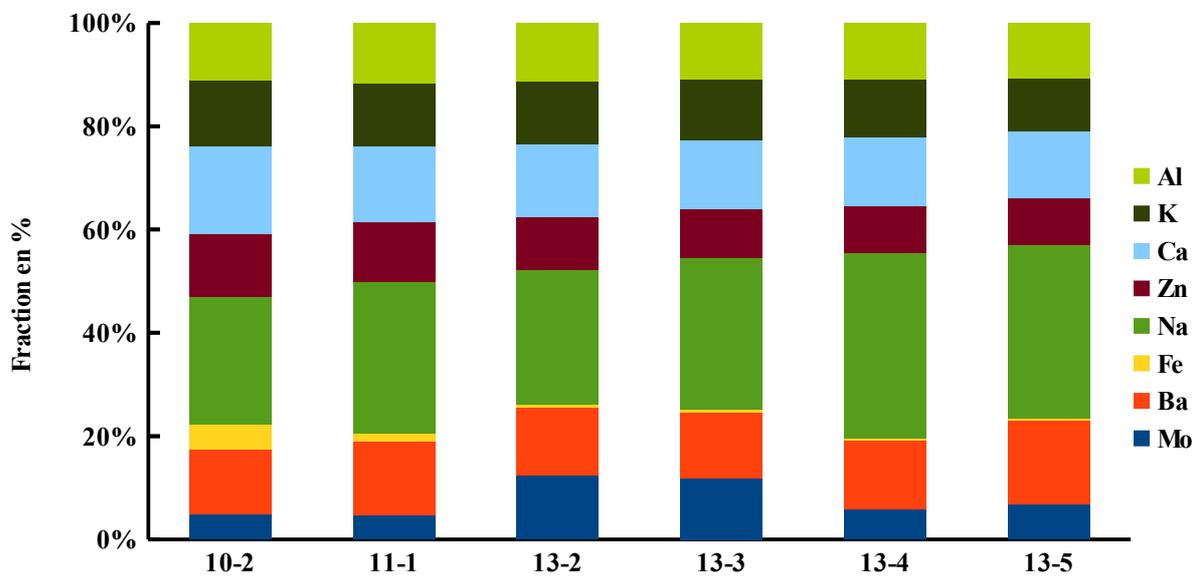


Figure 8: Concentrations globales relatives des prélèvements, toutes fractions confondus

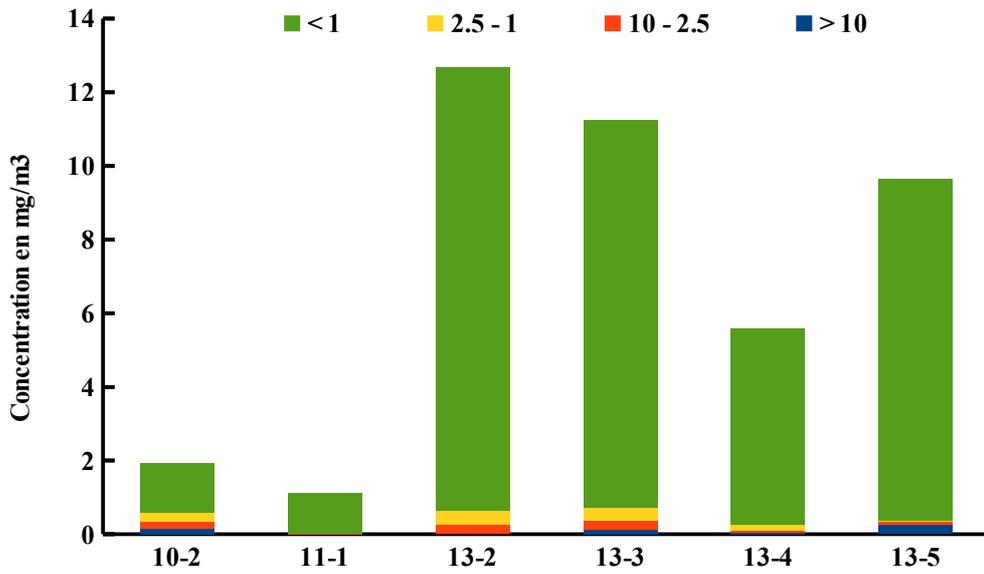


Figure 9 : Distribution du molybdène en fonction de la granulométrie

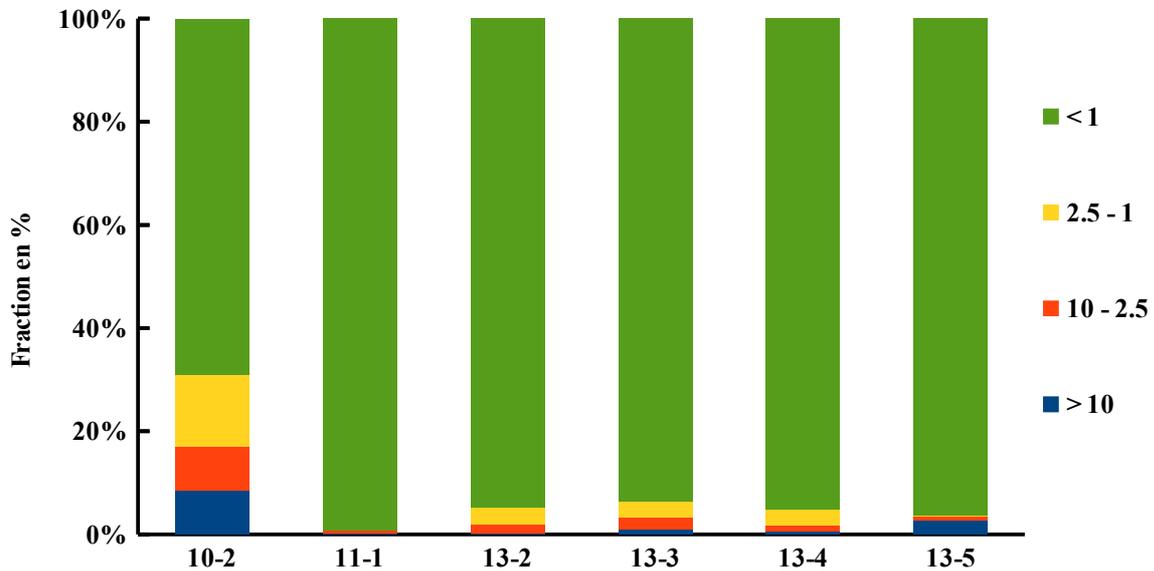


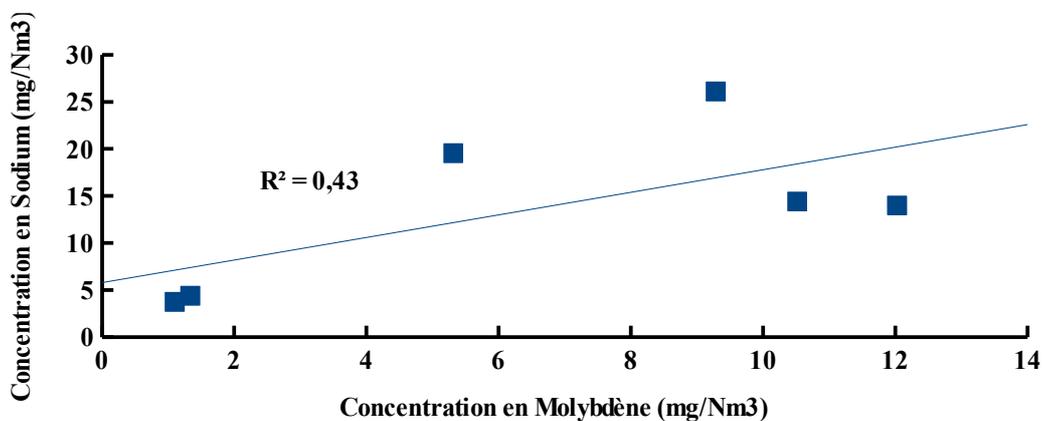
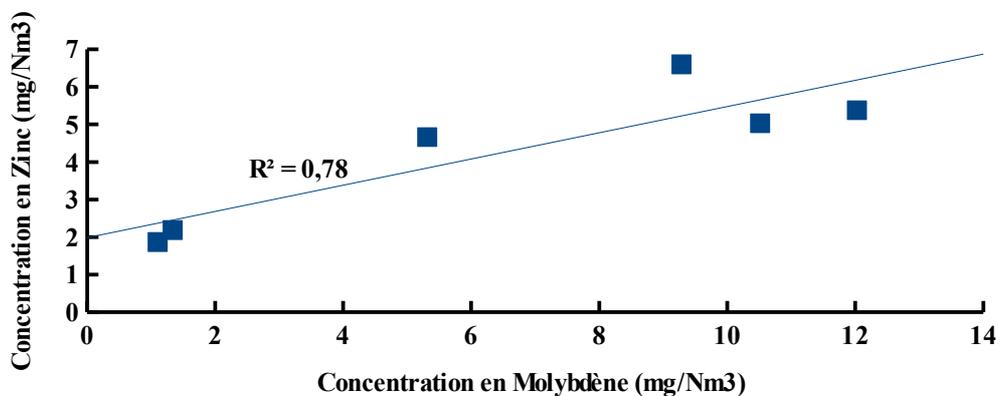
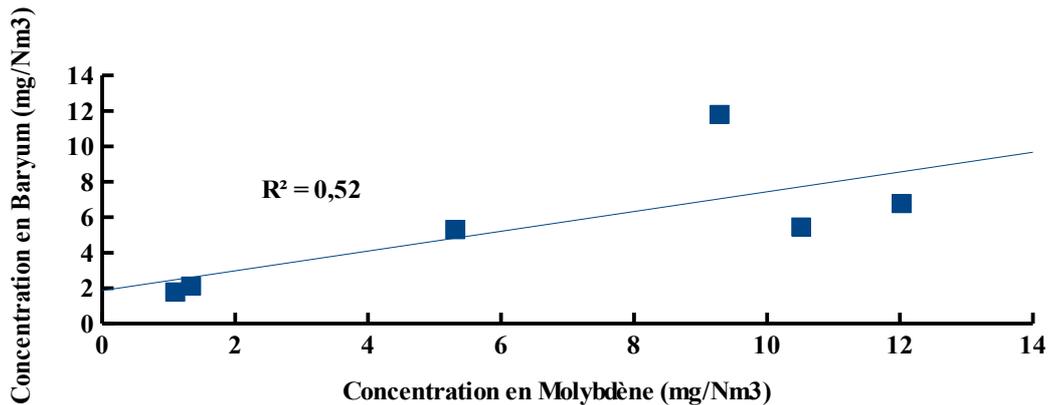
Figure 10: Distribution relative du Molybdène en fonction de la granulométrie

- pour les autres éléments, ils se répartissant sensiblement de la même façon dans tous les essais : 40 à 55% dans la fraction fine et des parts équivalentes dans les autres fractions granulométrique

L'absence de données sur les masses de particules recueillis sur les filtres empêchent de s'intéresser aux fractions massiques (quantité d'un élément par gramme de particules)

Du fait des différences importantes de concentration en Molybdène entre les fractions fines et les autres fractions, les éventuelles corrélations entre concentrations doivent être étudié séparément pour les fractions < 1 µm et les autres.

Pour les fractions supérieures à 1 µm, les éléments Ba, Na, Zn, Ca et Al sont très bien corrélés entre eux. Il n'y a pas de corrélation avec Mo et Fe qui ont des concentrations quasiment constantes et très faibles pour ces fractions granulométriques.



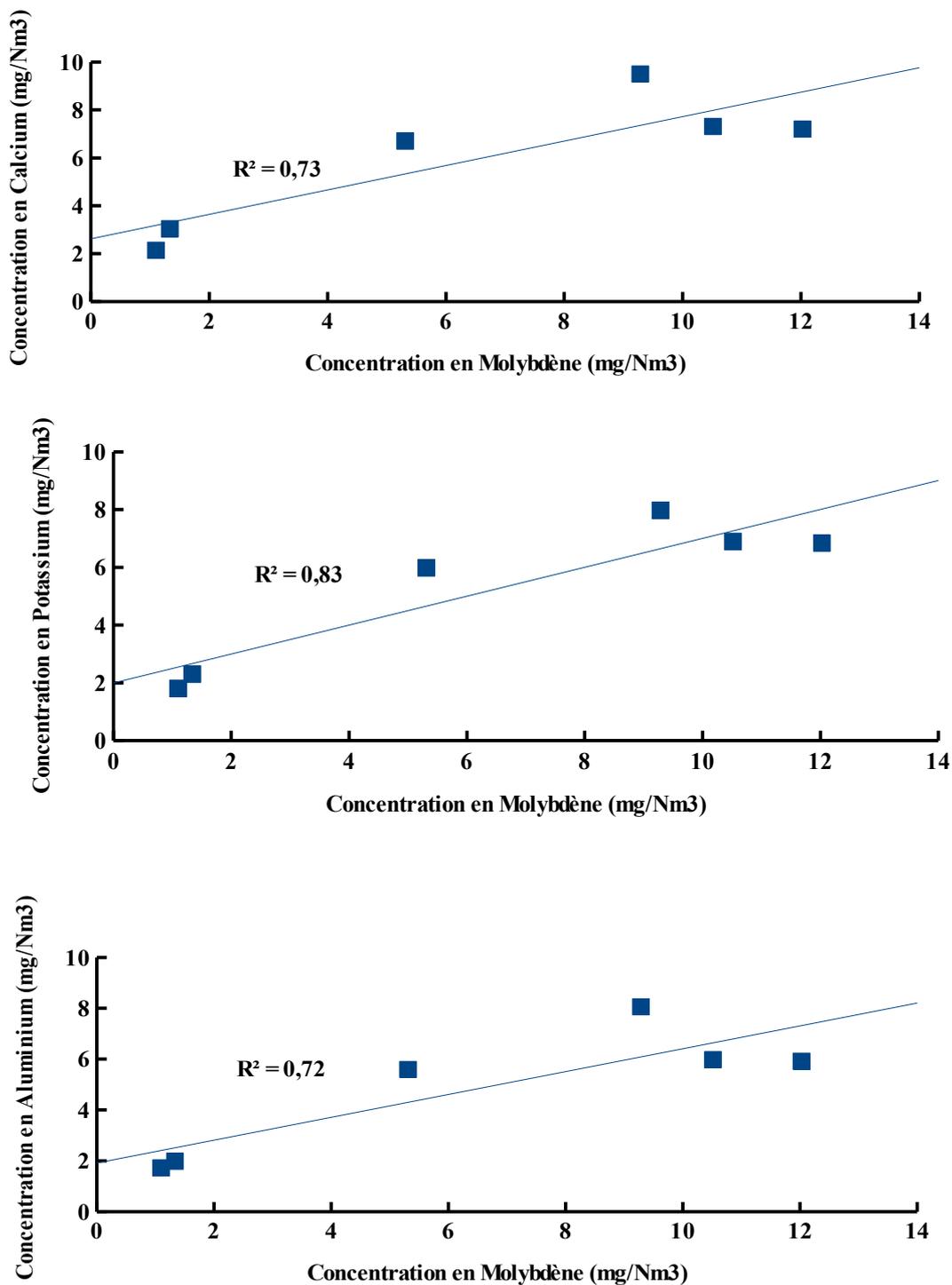


Figure 11 : relations entre le Molybdène et le Baryum, Sodium, Zinc, Calcium, Potassium et Aluminium pour les fractions inférieures à 1 µm

Pour les fractions inférieures à 1 µm (Figure 11), les mêmes relations se retrouvent mais ces éléments sont aussi corrélés au Molybdène, avec des coefficients de corrélation variable d'un élément à l'autre

Ces résultats sont assez cohérents avec ceux de la DRX qui suggéraient des oxydes de Molybdène complexes.

IV Étude en microscopie électronique

L'étude en microscopie électronique a porté à la fois sur la morphologie des particules et sur leur composition.

Les filtres absolus des essais 13-3 et 13-2 apparaissent couverts de particules semblant former un filet réticulé (Figure 12 et 13). Ces particules sont composés quasi-exclusivement de Molybdène. Elles contiennent également un peu de Fer, Calcium, Potassium et Zinc. Quelques particules de Gypse sont visibles (Figure 14).

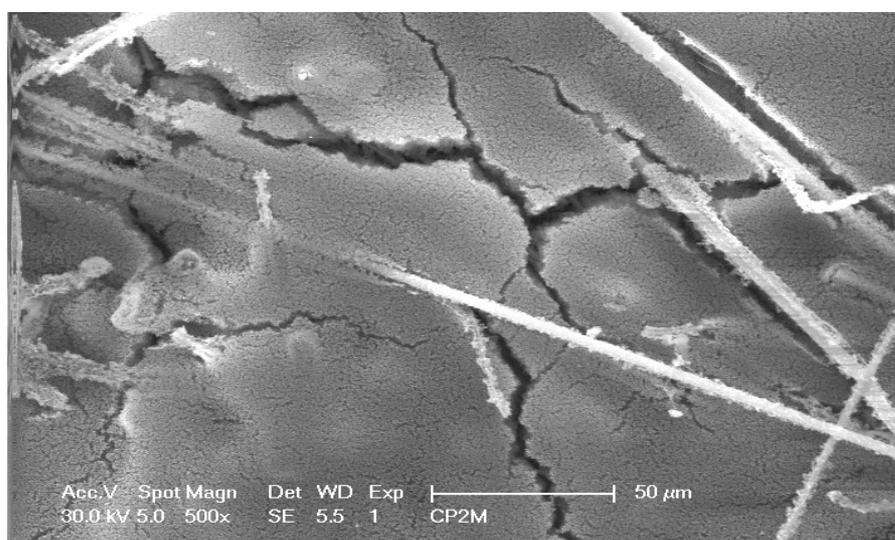


Figure 12: Essai 13-3, filtre absolu, x 500

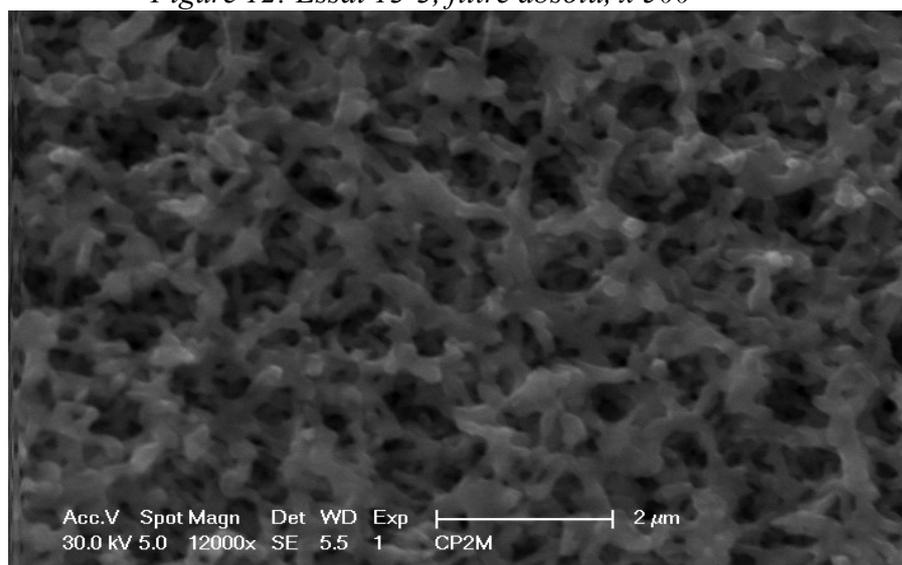


Figure 13 : Essai 13-3, filtre absolu, x12000

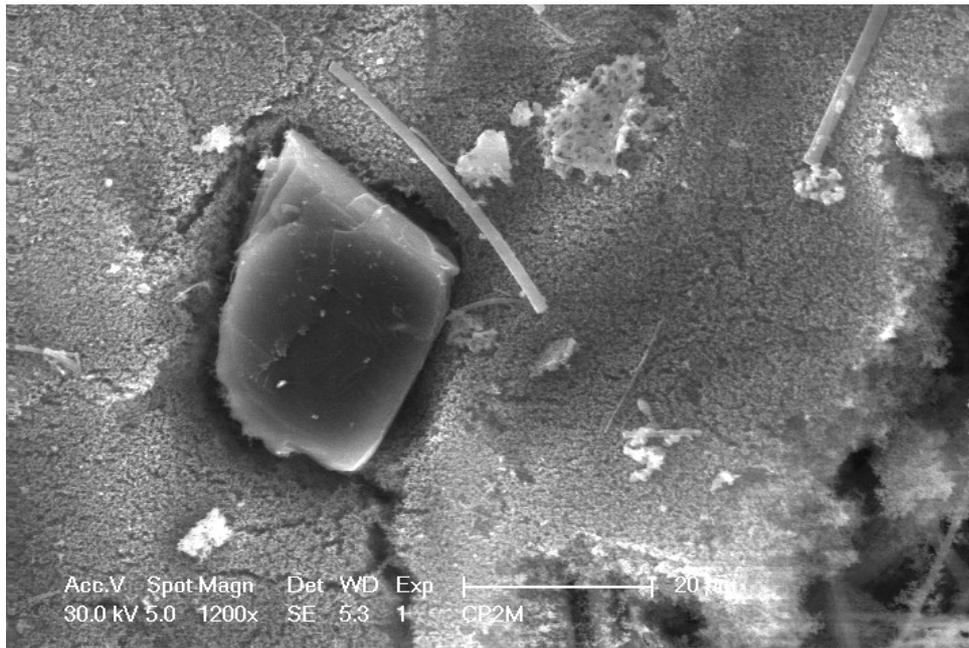
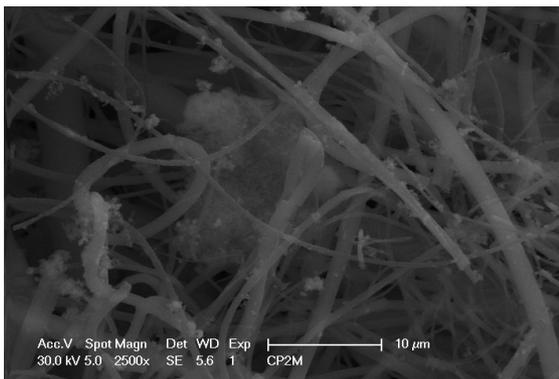
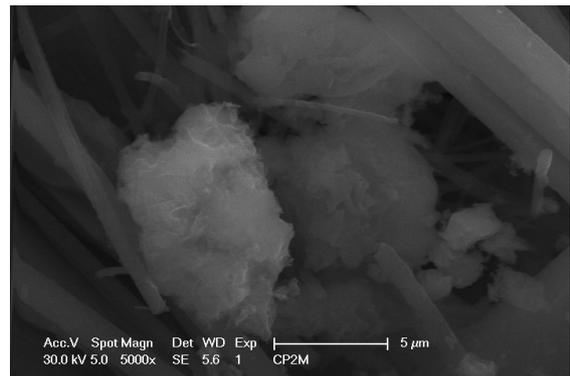


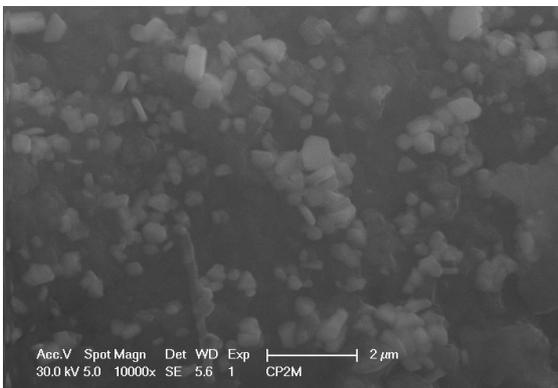
Figure 14 : Essai 13-2, filtre absolu, x1200, particule de gypse



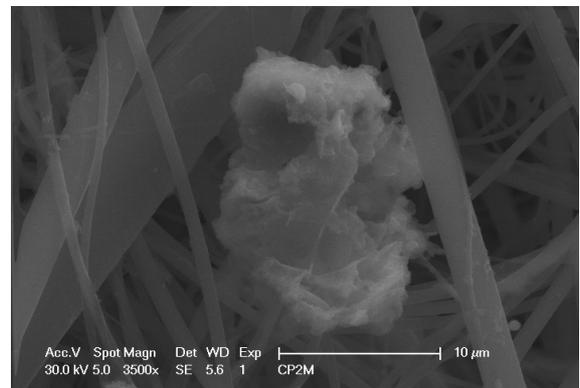
Particules Mo-Cu-Zn-Fe



Particules Mo-Fe-Zn



Particules Mo-Cu-Fe-Zn-Pb



Particules Mo-Fe-Zn

Figure 15 : Essai 10-2, filtre absolu, différents types de particule

Le filtre absolu de l'essai 10-2 montre une densité de particules beaucoup plus faible et des particules de forme massive avec des compositions assez variables (Figure 15)

L'essai 10-2 est nettement plus riche en Soufre, Potassium, Calcium, Fer et Zinc que les essais 13-2 et 13-3.

Pour l'essai 10-2, la fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$) est plus riche en Calcium et en Zinc et plus pauvre en Soufre, Manganèse et Fer que la fraction grossière ($2.5 - 10 \mu\text{m}$)

Des analyses moyennes effectuées par système EDS sur des surfaces d'environ $1000 \times 1000 \mu\text{m}^2$. Cette technique, si elle ne permet pas d'analyser les éléments légers (en dessous du Sodium dont notamment H, C et O) et n'a pas une très bonne résolution (les éléments lourds sont , permet cependant de détecter tous les éléments de numéro atomique supérieur au Sodium et donc de vérifier qu'aucun élément important n' a été oublié dans l'analyse « voie humide ». en faisant abstraction du silicium considéré comme faisant partie du filtre support. Par rapport aux éléments analysés dans le Tableau III, seuls le soufre et le chlore apparaissent en plus dans certains filtres.

Sur les différents filtres de la fraction inférieure, une centaine de particule individuelle ont été analysée par cette méthode. On retrouve par exemple des particules riches en Fer, Molybdène et en Zinc, essentiellement dans la cheminée 10. on trouve aussi des particules riches en Cuivre ou en Zinc, à chaque fois associées à du Molybdène. Cependant, l'étude n'ayant pas été faite de manière statistique et automatisée, il n'est pas possible de définir des fréquences de présence.

V Conclusion

Les principaux points de l'étude sont les suivants :

- différence de concentration et de composition des poussières en fonction des cheminées
- le Molybdène est essentiellement dans la fraction fine ($< 1 \mu\text{m}$)
- le Molybdène se trouve sous une forme d'oxyde complexe de type $R \text{Mo}_x \text{O}_{3x+1}$
- Baryum, Sodium, Zinc, Fer, Calcium, Potassium et Aluminium sont les principaux éléments associés

Nous avons essayés de regarder s'il existait des relations entre les compositions chimiques des particules prélevées en cheminée et les informations dont nous disposons à ce jour sur les combustibles employés lors des prélèvements (Figure 16) :

- il n'y a pas de relations entre les concentrations totales en Molybdène et les concentrations en Gaz Naturel, quelles soient exprimées en kg ou en pourcentage dans le mélange de combustible.
- les faibles concentrations en Molybdène des cheminées 10 et 11 correspondent aux plus faibles quantités de Wastes Gaz ; pour la cheminée 13, il y a une très légère relation négative entre les concentrations en Molybdène et le pourcentage de WG dans le mélange.
- il n'y a pas de relations entre les concentrations en Molybdène et les quantités ou

pourcentages de Fuel A

- pour le Fuel B, il existe une relation positive entre les concentrations en Molybdène et les quantités de fuel

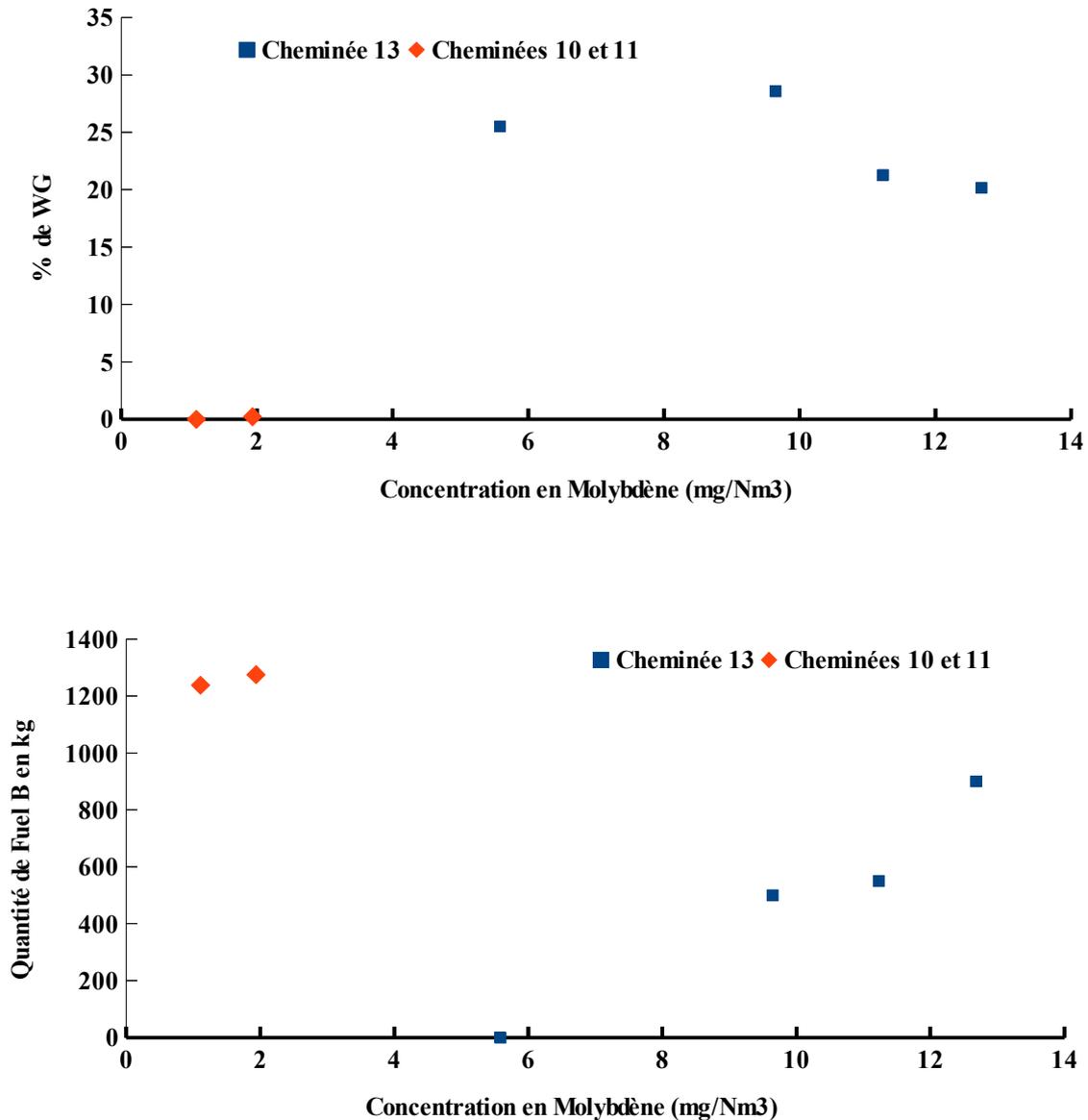
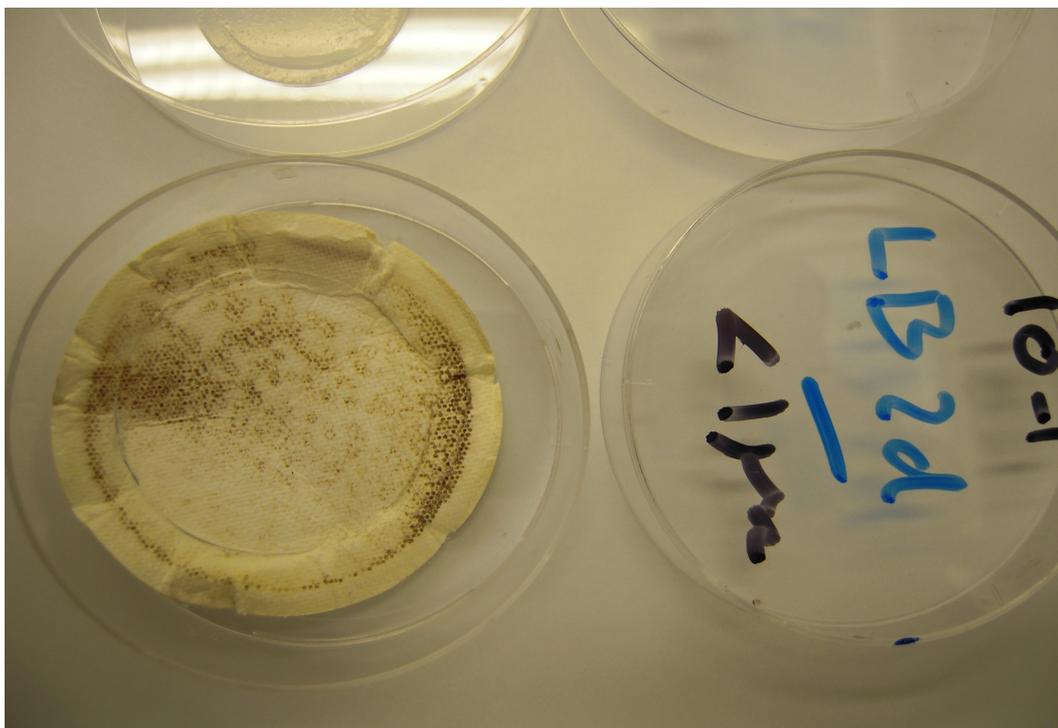
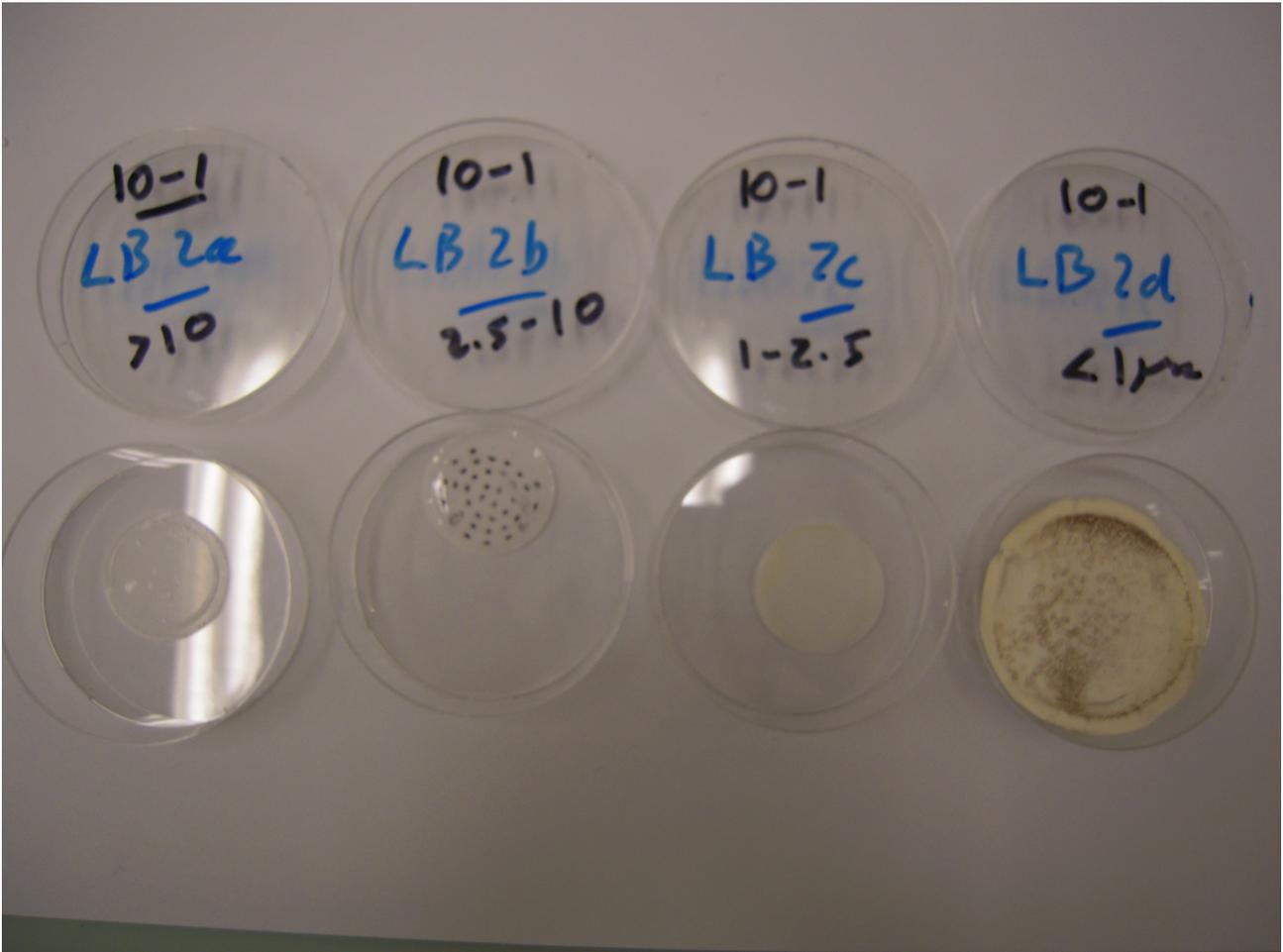
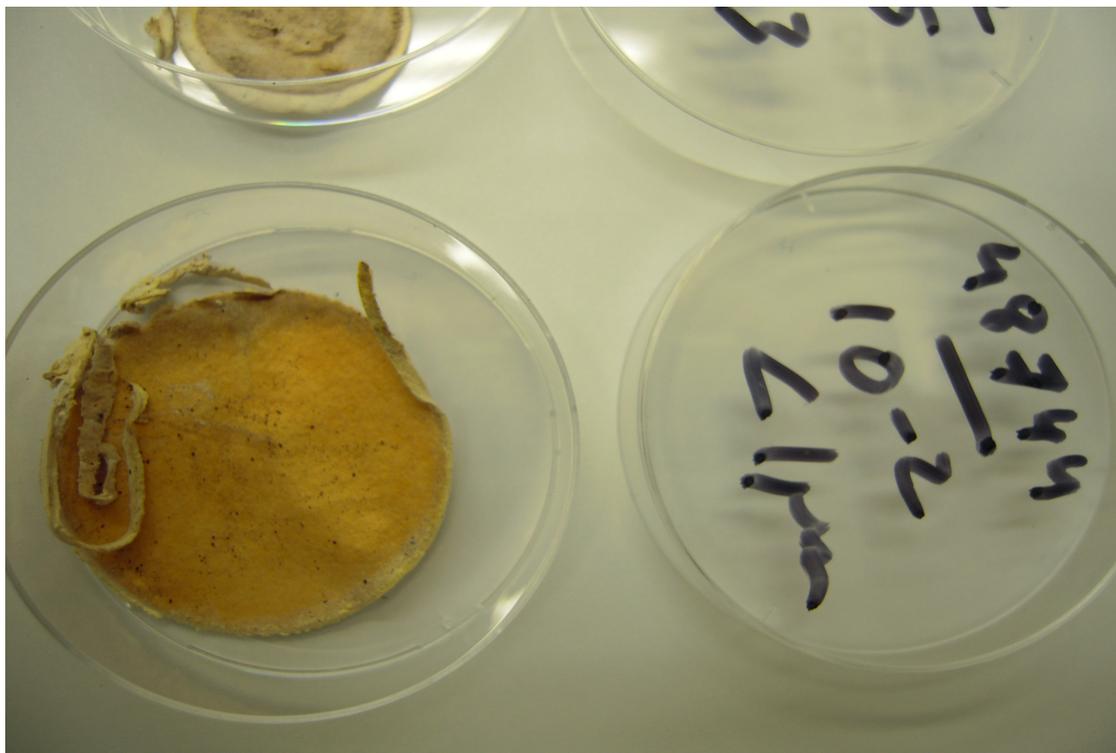
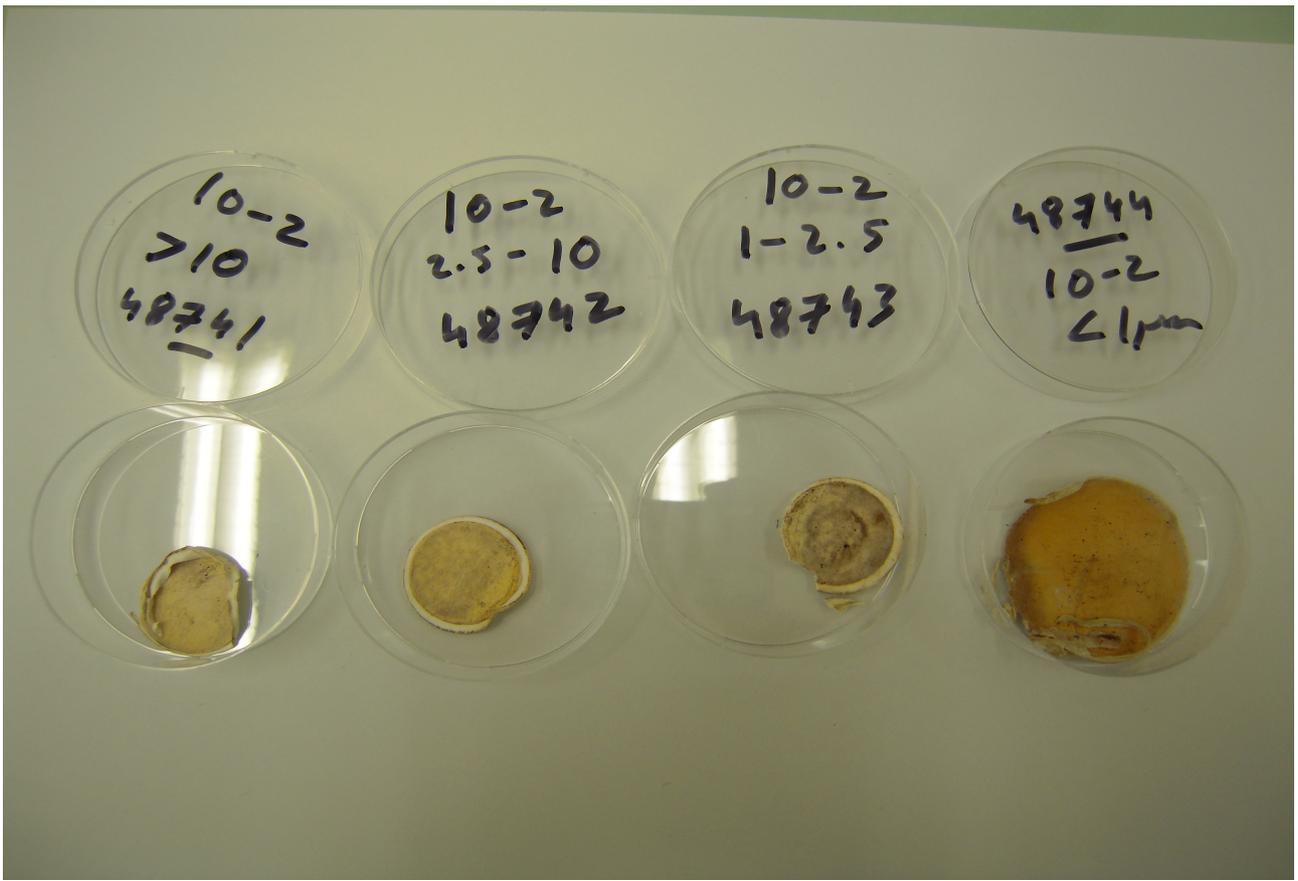


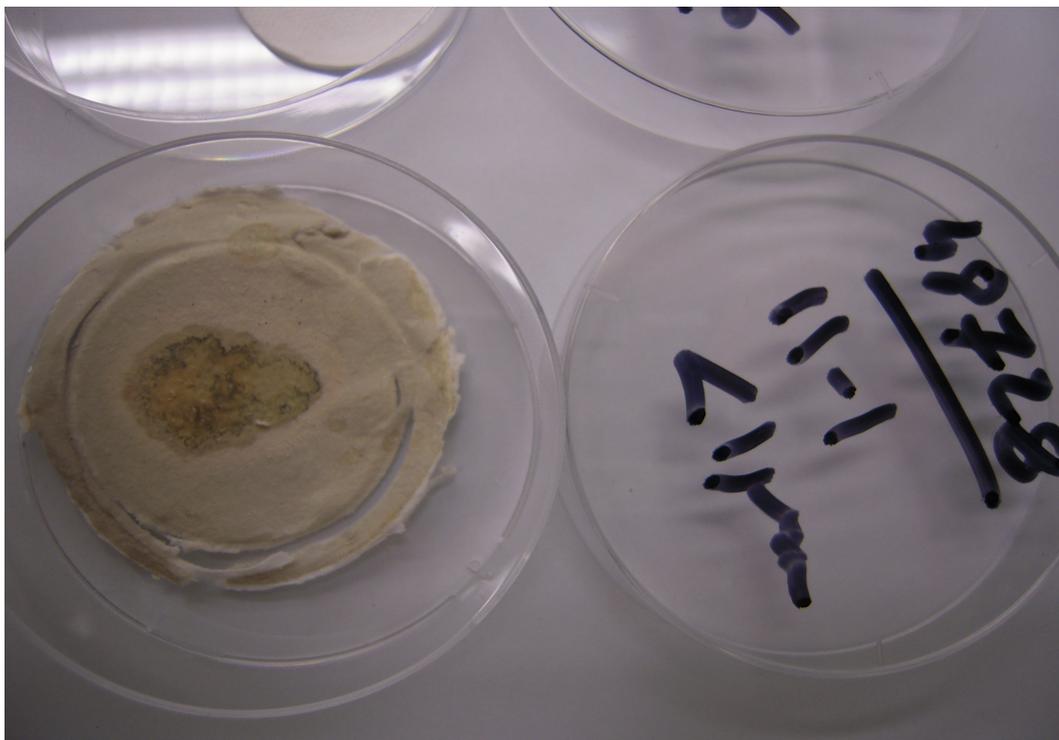
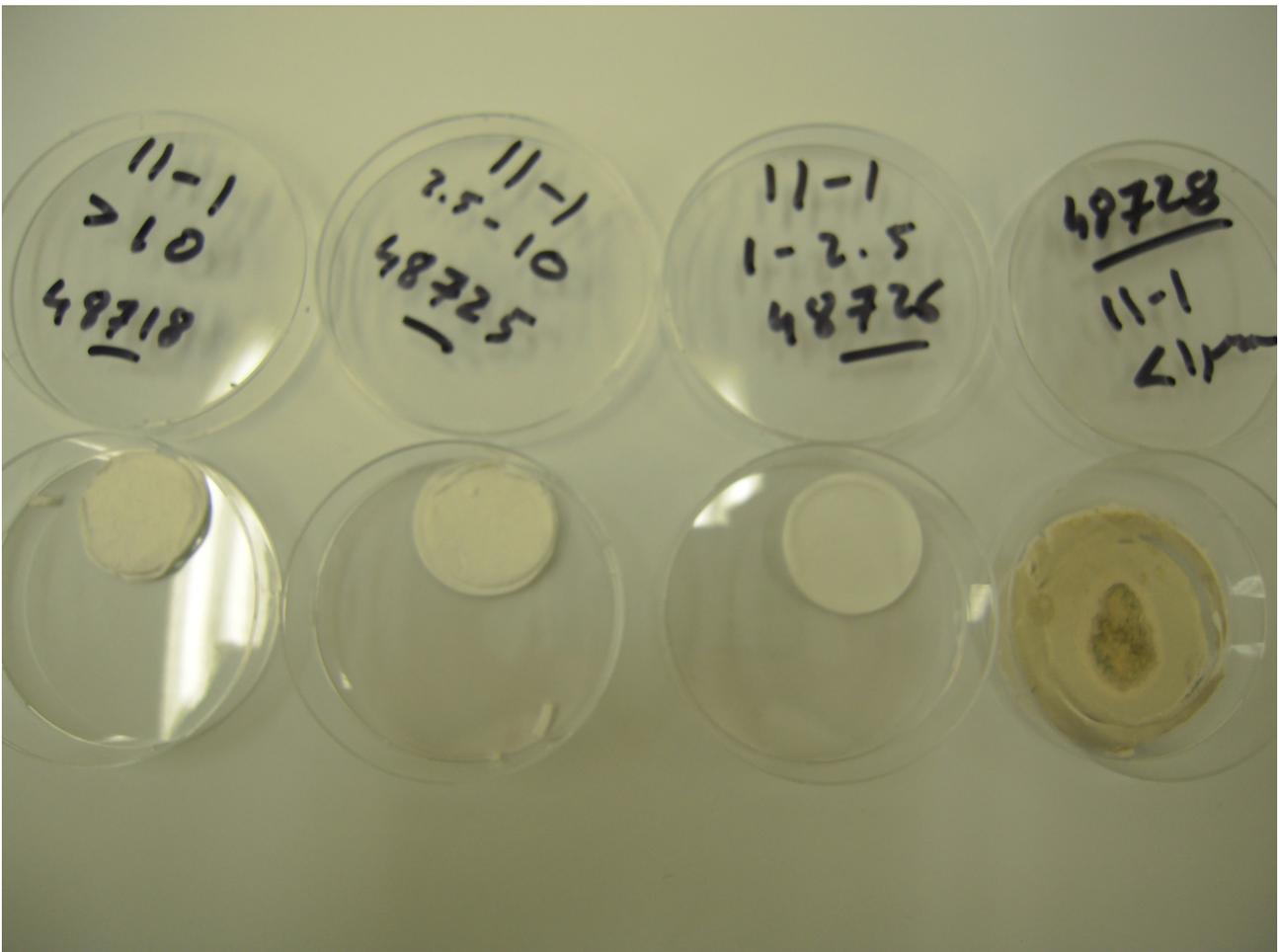
Figure 16 : relations entre les concentrations en Molybdène et les quantités de combustibles

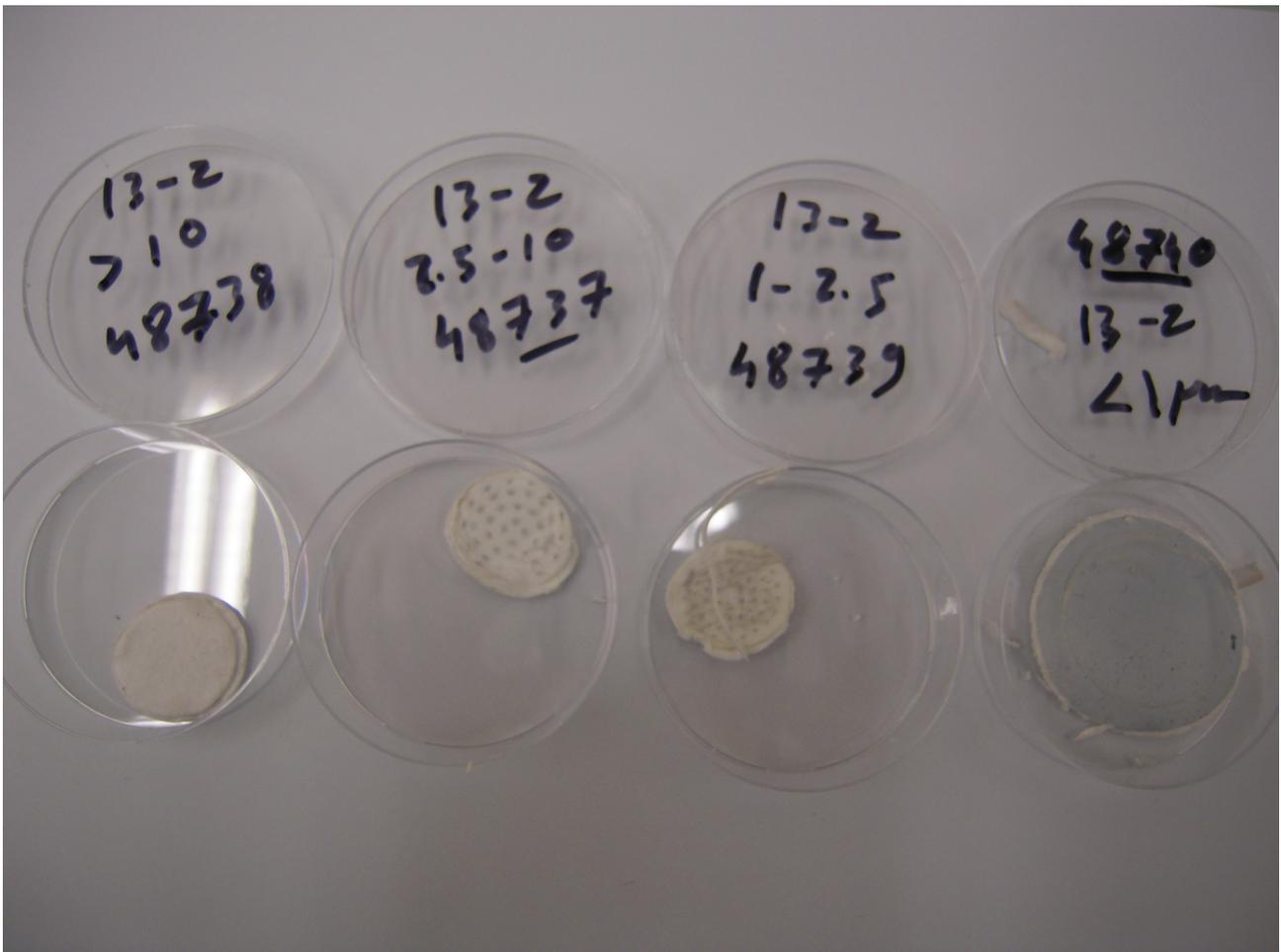
Une étude plus approfondie des origines des différents éléments mesurés dans les particules de cheminée nécessiterait des informations complémentaires sur les quantités et compositions de combustibles.

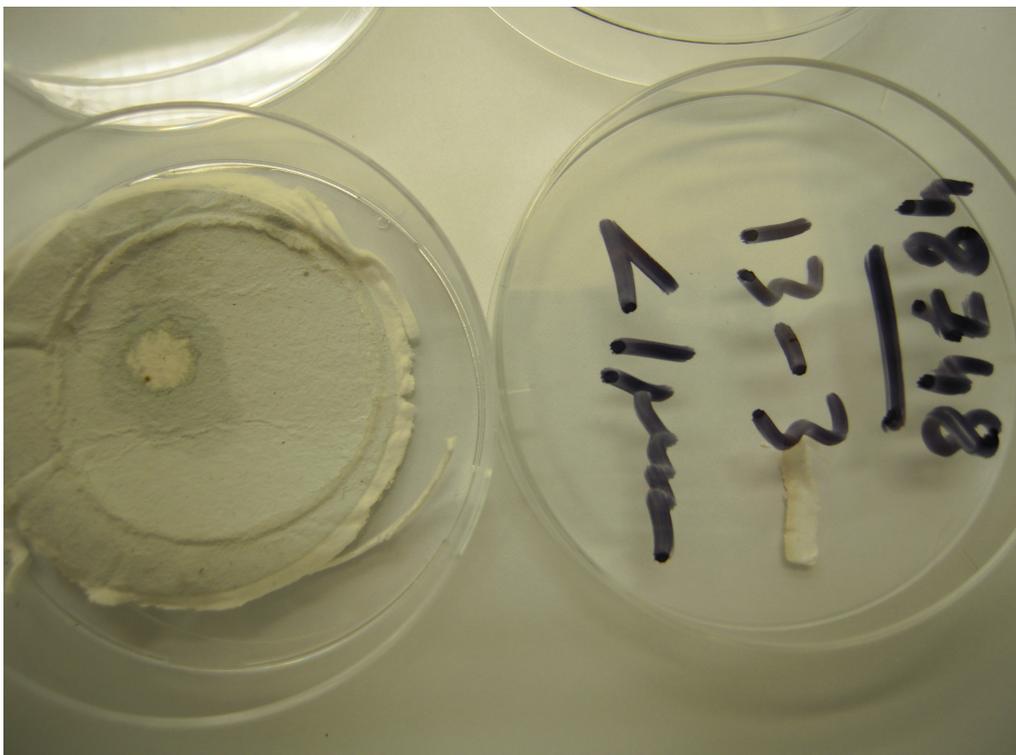
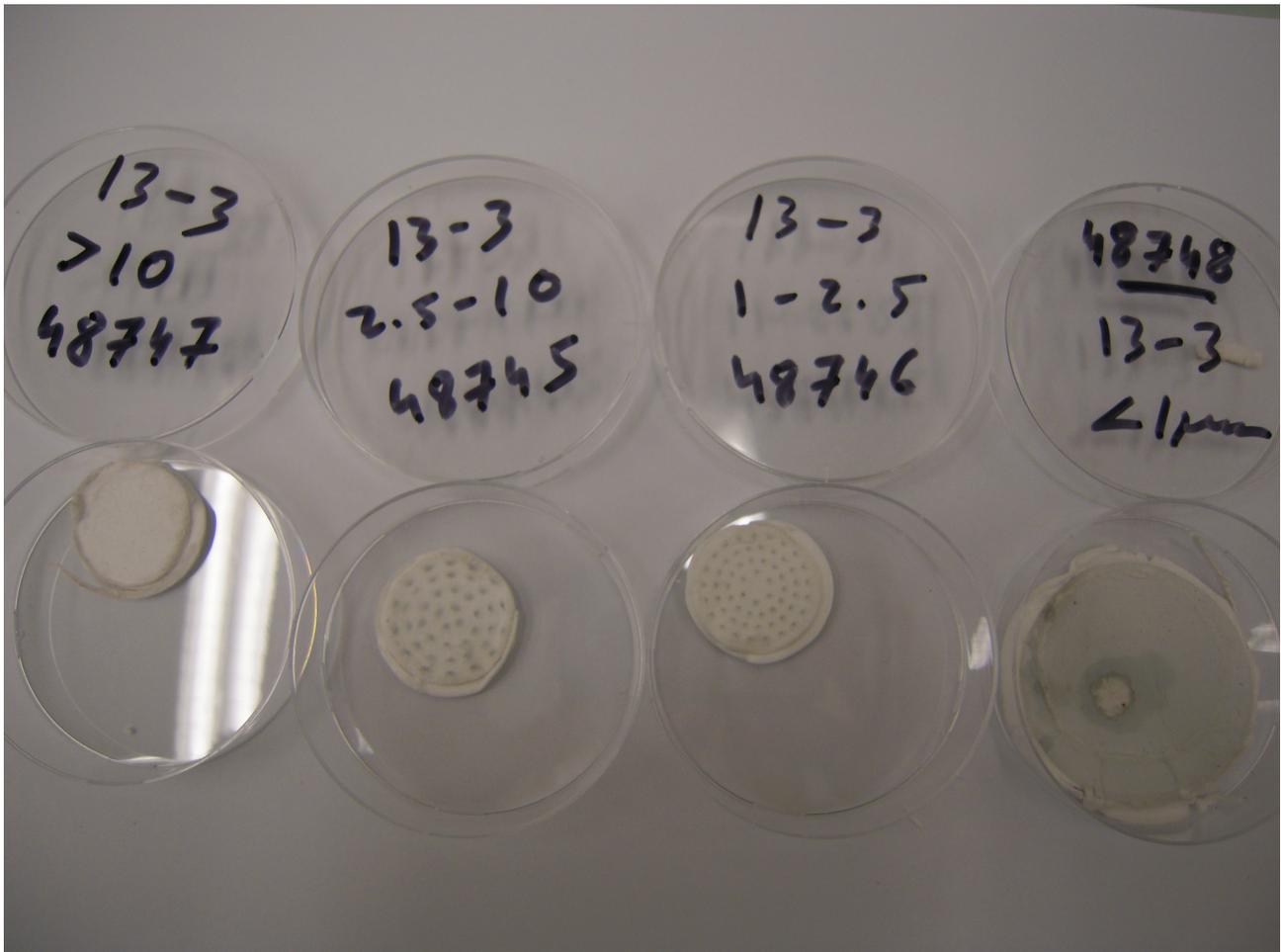
ANNEXES

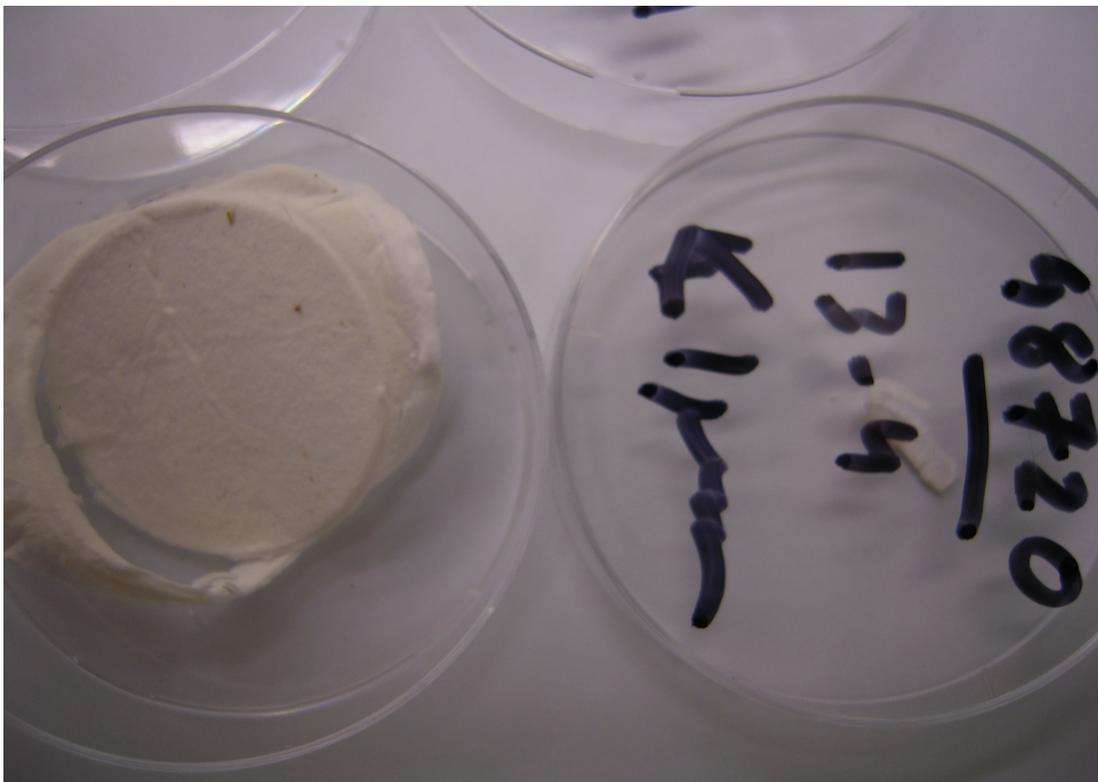
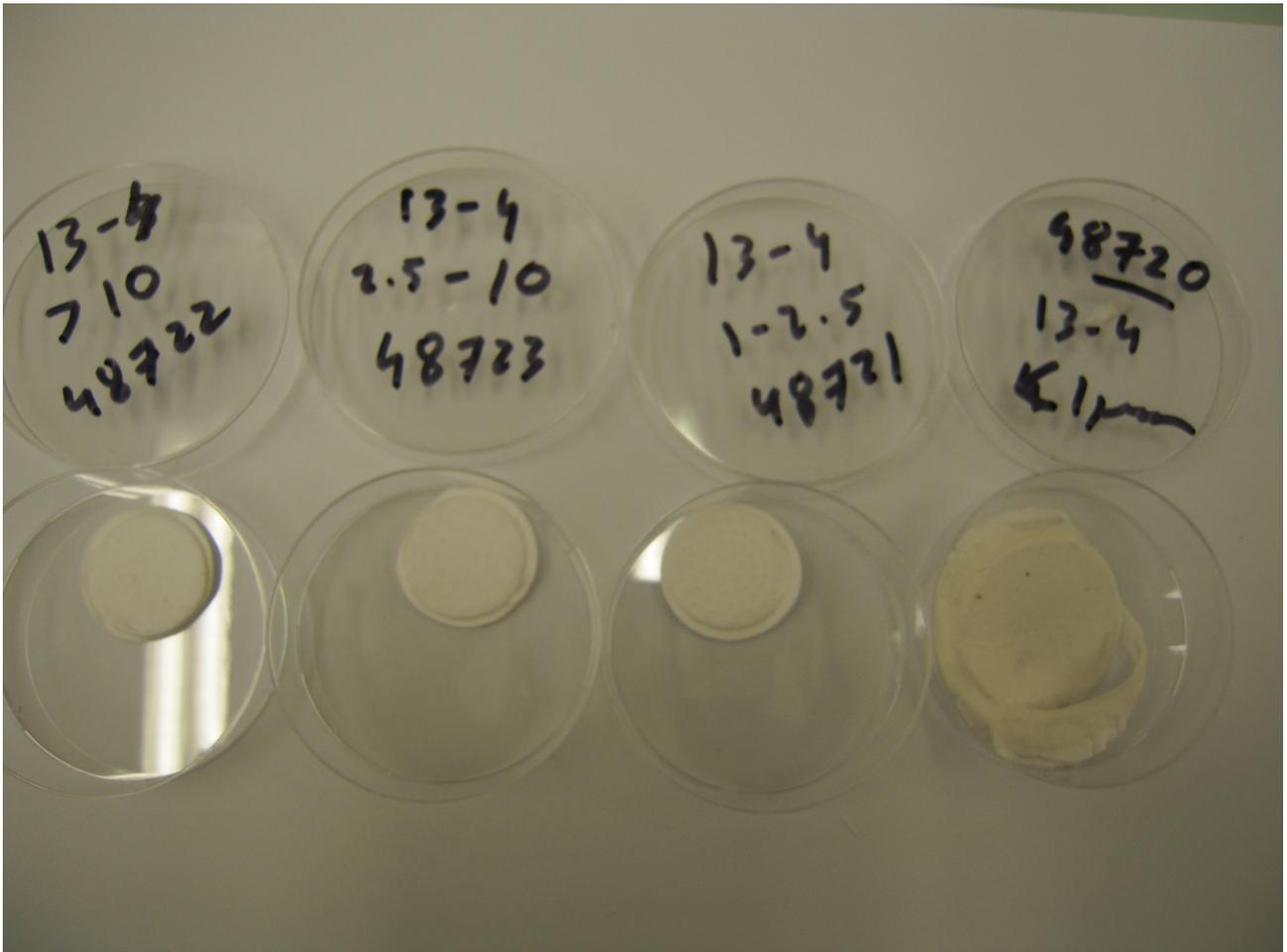


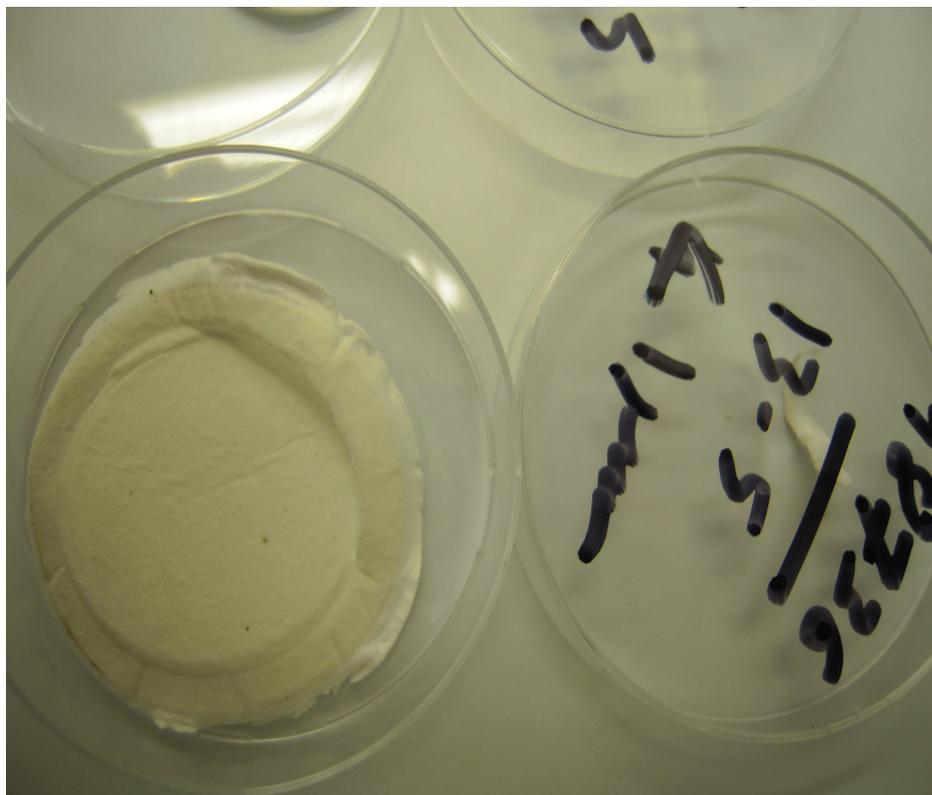
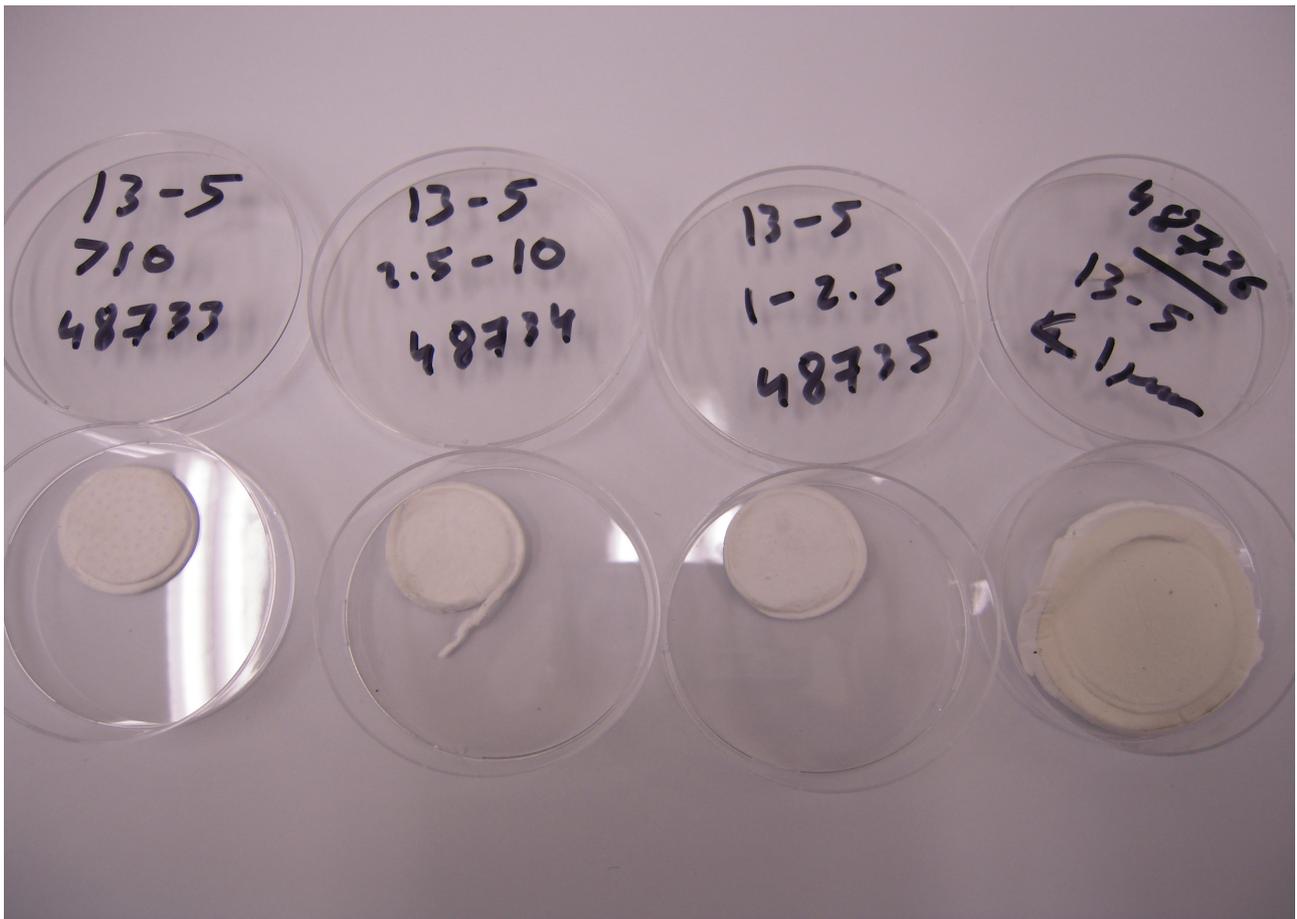












Annexe 3

Photos des filtres prélevés par le LECES

Yves Noack – CEREGE

