



HAL
open science

La pollution fluoree due aux industries cuisant de l'argile. Etude des emissions lors de la fabrication. Consequences pour l'environnement

J. Bonte, L. de Cormis, R. Guennelon, Michel Luttringer

► **To cite this version:**

J. Bonte, L. de Cormis, R. Guennelon, Michel Luttringer. La pollution fluoree due aux industries cuisant de l'argile. Etude des emissions lors de la fabrication. Consequences pour l'environnement. 34 p., 1978. hal-02859217

HAL Id: hal-02859217

<https://hal.inrae.fr/hal-02859217>

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La pollution fluorée due aux
industries cuisant de l'argile

- Etude des émissions lors de la fabrication

- Conséquences pour l'environnement

J. BONTE^o, L. de CORMIS^o, R. GUENNELON^{oo}, M. LUTTRINGER^o

Centre de Recherches Agronomiques du Sud-Est

Domaine Saint-Paul

84 140 MONTFAVET

LA POLLUTION FLUOREE DUE AUX
INDUSTRIES CUISANT DE L'ARGILE

- Etude des émissions lors de la fabrication
 - Conséquences pour l'environnement
-

PLAN DE L'ETUDE

- I - PRESENTATION SUCCINCTE DES USINES ET DE LEURS FABRICATIONS
 - Usine du HOUGA
 - Usine de FOURNES
- II- BUTS DE L'ETUDE - MOYENS RETENUS
 - Etablissement d'un bilan fluor
 - Etude des retombées fluorées dans l'environnement
- III- ETABLISSEMENT DU BILAN FLUOR
 - Usine de FOURNES
 - Usine du HOUGA
- IV- MESURES DANS L'ENVIRONNEMENT
 - Usine de FOURNES
 - Usine du HOUGA
- V - CONCLUSION

Si la pollution est un attribut de notre civilisation industrielle, il existe des industries anciennes dont les conséquences nuisibles n'apparaissent qu'aujourd'hui. Soit parce que les manifestations n'étaient pas décelées, soit parce qu'elles sont apparues à la suite des modifications dans les processus de fabrications.

C'est le cas d'une des industries les plus vieilles du monde qui consiste à cuire de la terre pour en faire des objets ménagers ou artisanaux. Ces industries sont la cause du rejet constant dans l'atmosphère de quantités généralement faibles de produits fluorés phytotoxiques.

L'apparition de cette pollution est due à la conjugaison d'un certain nombre de facteurs tels que :

- l'importance de la production
- la composition chimique des argiles et le type de produits fabriqués
- la situation du point d'émission et les conditions climatiques
- et surtout, la présence de végétaux sensibles autour du point d'émission.

Il est certain que l'extension et la modernisation d'un certain nombre d'usines traditionnelles pratiquées ces dernières années ont augmenté la quantité de fluor émis à la source, et donc le risque de dégâts. Mais d'autre part, à l'extérieur de l'usine les progrès réalisés en agriculture et en particulier la sensibilisation des plantes due à l'intensification de la sélection ainsi que des traitements phytosanitaires afin d'améliorer les rendements, ne sont certainement pas étrangers à la naissance du problème.

Ces problèmes se rencontrent le plus souvent au voisinage des briqueteries et tuileries, sans doute parce que ces industries sont très répandues sur notre territoire et que d'autre part elles cuisent des quantités importantes d'argiles dont la teneur en fluor est souvent élevée.

L'étude décrite ci-dessus a concerné deux usines :

- une tuilerie -briqueterie située à FOURNES (Gard)
- une briqueterie située au HOUGA (Gers)

Plusieurs critères ont été à l'origine de ce choix. D'une part, nous avons voulu que les usines étudiées soient suffisamment éloignées géographiquement, afin que les matières premières utilisées soient différentes. On sait en effet que les industries de ce type sont situées à proximité des gisements d'argiles qu'elles utilisent. D'autre part, il était intéressant, à priori, de comparer deux unités de taille différente, et dont les fabrications ne sont pas identiques, au moins dans la forme des produits finis. Enfin l'implantation géographique des deux usines a facilité la tâche des laboratoires concernés par cette étude.

I. PRESENTATION SUCCINCTE DES USINES

ET DE LEURS FABRICATIONS

1) Usine du HOUGA

Cette usine fabrique des hourdis et des briques de différents usages; déjà ancienne, elle a été modernisée récemment et sa production a augmenté jusqu'en 1969 pour se stabiliser au voisinage de 100 T/j. Les différentes argiles entrant dans la constitution du mélange destiné à la cuisson proviennent des marnières de Nogaro et sont acheminées vers le Houga par camion.

La conduite de l'usine est proche d'une conduite artisanale, le contre - maître chargé de la production s'appuie plus sur son expérience personnelle que sur les données techniques.

Le mélange de cuisson est constitué de deux argiles de teneur en calcaire différente et de sable de l'Adour.

Le dosage est le suivant :

marnière faible en calcaire	52 %	Argile 1
marnière riche en calcaire	24 %	Argile 2
sable de l'Adour	24 %	

Le mélange est malaxé et rehumidifié si besoin est (Humidité 20 %) puis moulé et découpé.

Les pièces façonnées selon la demande sont ensuite disposées sur les plateaux qui vont circuler dans un séchoir à gaz maintenu entre 120° et 130°C. Le temps de séchage dépend de la grosseur des pièces, la valeur moyenne se situe aux alentours de 4 heures. Les pièces séchées sont ensuite rangées sur les wagonnets qui sont introduits régulièrement dans un four tunnel. Ce four qui est chauffé au gaz contient un train de wagonnets, seule la partie centrale est chauffée par une série de brûleurs et la température varie entre 900 et 1000°C selon le type de produits fabriqués. Les briques avancent donc régulièrement vers la partie la plus chaude du four puis vers la sortie par poussées (temps entre deux introductions de wagonnets: de 40 à 60 mn).

La température du four au point le plus chaud et le temps de séjour en ce point qui dépend des poussées sont définis en fonction de l'importance des pièces à cuire. Le four contenant différents types de fabrication, la température est fixée par le chargement du wagonnet au point le plus chaud et peut donc évoluer à chaque poussée selon les caractéristiques des pièces sous les brûleurs.

Les gaz de combustion sont extraits à l'aide d'une turbine et évacués par une cheminée de faible hauteur.

2) Usine de FOURNES

Elle fabrique à la fois des briques et des tuiles, et sa taille est plus importante que celle du Houga.. Les matières premières utilisées proviennent de deux gisements, l'un situé à proximité immédiate de Fournes (argile de Fournes), l'autre dans la région d'Uzès (argile d'Uzès).

Différents dosages d'argiles sont utilisés; au moment de notre intervention, deux matériaux étaient élaborés en vue de la cuisson :

Matériaux A :	argiles Uzès	15 %	tuiles
	argile Fournes	85 %	

Matériaux B : argile Uzès	30 %	tuiles et briques
Fournes	70 %	

Le séchage s'effectue entre 90 et 100°C. Les tuiles séjournent environ une journée et demie dans le séchoir, tandis que les briques, plus grosses, y restent environ quatre jours.

L'usine utilise deux fours pour la cuisson. L'un fonctionne au gaz et cuit des tuiles, l'autre est alimenté au fuel et cuit à la fois tuiles et briques. Il s'agit dans les deux cas de fours tunnels où circulent des wagonnets sur lesquels sont disposées les pièces à cuire. Comme dans l'usine précédente, la température de cuisson est voisine de 1000°C au point le plus chaud (partie centrale du tunnel), les tuiles et briques se réchauffant progressivement en amont de cette zone, tandis qu'elles subissent un lent refroidissement en aval.

Les gaz de cuisson sont évacués à l'extérieur par les ventilateurs dont les débits sont respectivement de 10 000 et 45 000 m³/h pour les fours au gaz et au fuel.

II. BUTS DE L'ETUDE - MOYENS RETENUS

Deux buts principaux étaient assignés à cette étude, d'une part l'établissement d'un "bilan fluor" de la fabrication, d'autre part l'étude des retombées fluorées dans le voisinage des usines.

1) Etablissement d'un bilan fluor

La démarche retenue a été de procéder à la mesure du fluor contenu dans les matériaux, au fur et à mesure de leur élaboration en partant de l'argile brute pour aboutir au produit fini. On a essayé de suivre la pâte à brique ou à tuile tout au cours de son passage dans les fours. Les prélèvements aux différents stades de la fabrication ont donc été réalisés, chaque fois que cela a été possible, sur le même chariot.

Afin de compléter ce bilan, nous avons réalisé quelques prélèvements dans les effluents gazeux des fours, dans le double but de relier la perte en fluor des matériaux au cours de la fabrication avec la composition des gaz de cuisson, et d'avoir un ordre de grandeur des émissions de l'usine.

2) Etudes des retombées fluorées dans l'environnement

Conjointement à ces études au niveau des deux usines, nous avons suivi pendant 8 mois au cours de l'année 1974, la pollution fluorée autour de chaque usine. Pour ce faire, nous avons implanté, quelques postes de prélèvements qui nous ont permis d'établir une cartographie sommaire de la pollution; nous avons également utilisé l'observation sur les végétaux cultivés pour évaluer le niveau des nuisances. En outre, pour l'usine du Houga, nous avons pu établir des comparaisons avec les années antérieures au cours desquelles nous avons déjà procédé à des mesures.

L'ensemble de ce travail a nécessité la mise en oeuvre de plusieurs méthodes analytiques, notamment pour le fluor, que nous voudrions rappeler brièvement ci-dessous.

a) technique de dosage du fluor dans les argiles.

Deux méthodes ont été utilisées dans cette étude :

- méthode 1 : elle consiste à opérer une fusion alcaline de l'échantillon, et un dosage à l'électrode spécifique (ORION).

- méthode 2 : l'échantillon est tout d'abord minéralisé en présence d'acétate de magnésium et de magnésie calcinée. Les ions fluor sont ensuite déplacés par double distillation en milieu phosphorique puis perchlorique. Le dosage proprement dit est effectué à l'électrode spécifique.

b) techniques de dosage du fluor dans les gaz.

Le prélèvement est effectué dans la cheminée à l'aide des éléments suivants : 1 canne en inox introduite dans la cheminée, une colonne d'absorption garnie d'anneaux de Raschig et contenant le liquide d'absorption des gaz fluorés (on peut utiliser l'eau ou une solution alcaline), un compteur à gaz et une pompe aspirante. Cette

méthode permet de doser tout le fluor soluble qu'il soit gazeux ou particulaire. Le dosage final a été effectué à la fois par électrode spécifique et par colorimétrie avec le réactif alizarine-compléxon- nitrate de lanthane.

c) techniques d'évaluation de la pollution fluorée dans

l'environnement

Deux méthodes ont été utilisées dans cette étude :

- technique des papiers à la chaux : mesure relative.

Cette technique est basée sur la fixation des dérivés fluorés atmosphériques par un composé alcalin (chaux imprégnée sur papier W 1) et fournit des valeurs relatives de la pollution exprimées en unité arbitraire $\mu\text{g}/\text{F}^-/\text{dm}^2/\text{jour}$. Après exposition, les papiers sont calcinés à 600°C . La séparation de l'ion fluor des cendres est réalisée par entraînement à la vapeur surchauffée à 155°C milieu sulfurique et le dosage est effectué par l'électrode spécifique.

- technique des filtres imprégnés : mesure absolue.

Ces techniques basées sur la captation du fluor dans une solution alcaline ou sur un filtre imprégné permettent la mesure précise de la concentration du polluant dans l'atmosphère pour des périodes de quelques heures à quelques jours.

Selon la nature de la pollution (présence ou non de particules ou d'ions gênants) on distingue deux méthodes d'évaluation de la concentration en ion F^- . Une méthode directe : soit par colorimétrie ou ionométrie, le fluor est mesuré dans la solution ou dans l'éluat du filtre.

Une méthode indirecte : la concentration en ion fluor est mesurée après séparation par distillation en présence d'un acide fort.

III. ETABLISSEMENT DU BILAN FLUOR

1) Usine de Fournes

a) Produits de Guisson

L'usine étant approvisionnée au niveau de deux gisements d'argile

l'un à UZES, l'autre à FOURNES, on a d'abord cherché à identifier ces deux matériaux dont les teneurs en fluor au départ sont sensiblement différentes. L'examen aux rayons X (fig. 1 et 2) de ces matériaux sur la fraction argileuse (inférieure à 2 microns) montre que l'argile d'UZES est principalement constituée d'un interstratifié Montmorillonite-Vermiculite associé à une quantité importante de Kaolin (environ 50 %).

Par contre l'argile FOURNES comprendrait surtout de l'ILLITE, de la Chlorite, de la Montmorillonite et du Kaolin mais en quantité plus faible que UZES. Les deux échantillons ne sont pas en contradiction avec les teneurs en F publiées par d'autres auteurs 190 à 630 p.p.m. avec une tendance pour les argiles kaoliniques à être moins riches. On donne en effet pour des kaolins purs de 20 à 50 p.p.m. Il y a donc bien une influence de la nature de l'argile sur la teneur en fluor et c'est une notion qui peut être présente à l'esprit si l'on veut diminuer les sources possibles de pollution.

Les mesures de F^- sur tous les produits (bruts, mélanges, après séchage, après cuisson) ont été réalisés par deux laboratoires différents et selon deux techniques différentes, pour les échantillons 8 à 20. Pour une comparaison de ce type et sans répétitions analytiques, on peut dire que la correspondance est satisfaisante et que les différences notées au niveau des produits cuits sont certainement significatives. On remarque donc que les tuiles cuites ont perdu en moyenne 400 à 500 p.p.m. de fluor soit près de 50 % qu'elles aient été cuites au four à gaz ou au four à fuel. Par contre, les briques perdent beaucoup moins en poids. Cependant compte tenu des diminutions de poids dues aux départs de H_2O , CO_2 , etc..., on a préféré exprimer le fluor restant en fonction d'un élément non volatil : on a donc analysé les différents produits et recherché un élément jouant le rôle de repère. On a retenu le silicium et exprimé les teneurs en F^- en pour cent de SiO_2 . Il faut noter que ce rapport cumule cependant les erreurs de dosage de F^- et celles de SiO_2 . Cependant la diminution de la teneur en F est bien mise

en évidence pour les tuiles qu'elles proviennent du four à gaz ou du four à fuel (tableau 1). La perte en fluor des briques est bien moins marquée. Comme les briques proviennent uniquement du four à fuel, cela corrobore les mesures faites au niveau des gaz d'échappement des fours (tableau 2).

On peut dire qu'en moyenne pour les tuiles, la perte en fluor est approximativement de 300 g par tonne de matériel fabriqué.

Les différences importantes entre le comportement des briques et le comportement des tuiles a attiré notre attention et nous avons envisagé de poursuivre une recherche sur l'influence de la géométrie des échantillons réfractaires soumis au chauffage. En fait, en procédant à une étude bibliographique, nous avons trouvé une réponse à cette question. Il ressort, en effet, des travaux de ROUTSCHKA, BUTTGEREIT et BERGER ⁽¹⁾ que la perte en fluor est beaucoup plus forte en surface qu'en profondeur et qu'il est, de ce fait, logique que des échantillons de faible épaisseur comme les tuiles, donnent lieu à des émissions de fluor plus abondantes que les briques, plus massives.

b) Mesures dans les gaz

Les effluents du four au gaz ont fait l'objet de trois prélèvements, tandis que deux ont été effectués dans ceux du four au fuel. Les résultats sont consignés dans le tableau 2.

On note pour ces deux fours des résultats peu concordants. Deux raisons peuvent être avancées pour expliquer cette différence.

- la première, d'ordre technique, qui veut qu'au moment où nous avons effectué les prélèvements dans le four au fuel, son étanchéité n'était pas excellente. Le prélèvement effectué représente donc à la fois la composition des effluents du four, et une partie de l'air de l'usine aspiré par le ventilateur, le poids de cette fraction dans le prélèvement total étant difficile à apprécier. mais qui reste certainement assez faible.

(1) Der Gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und Schamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotteerzeugnisse (Sprechsaal für Keramik, Glas, Email, Silikate -20, 70-103 Jahrgang).

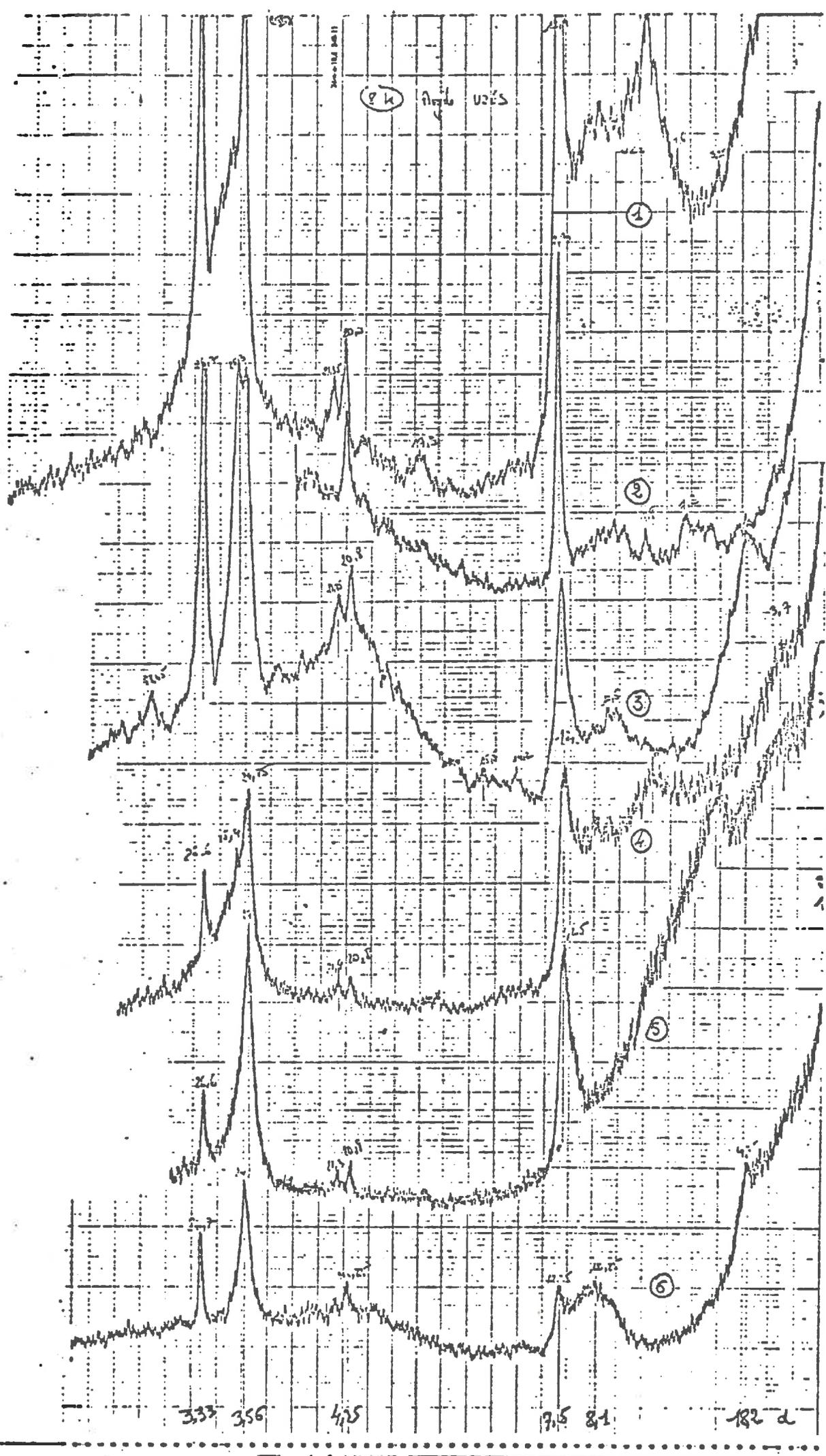
- la seconde raison peut être attribuée aux matériaux différents cuits dans les deux fours. En effet, on a vu précédemment que les briques, qui semblent perdre moins de fluor au cours de la cuisson, sont cuites dans le four au fuel, ce qui pourrait expliquer la teneur moindre des effluents en produits fluorés.

Compte tenu de ces mesures et des débits gazeux des fours on peut estimer la quantité de fluor rejeté à environ 10 kg.jour.

Figure 1

Spectres de diffraction de Rayons X de l'argile d'UZES

- 1 - Traitement au chlorure de potassium
- 2 - Traitement HCL (Pic du kaolin à 7,5 Å)
- 3 - Traitement K-GLYCEROL (gonflement à 17,6 Å)
- 4 - Chauffage à 220°
- 5 - Traitement Mg (Pic à 14 Å de la vermiculite)
- 6 - Traitement Mg-glycerol (gonflement à 18,2 Å)



-12-

Figure 2

Spectres de diffraction de rayons X de l'argile de FOURNES

- 1 - Traitement au Mg
- 2 - Traitement Mg-glycerol (gondlement de la montmorillonite)
- 3 - Traitement K (persistance de la raie à 14 Å-chlorite)
- 4 - Traitement K-glycerol
- 5 - Chauffage à 220° (disparition des raies d'équidistances supérieures à 10 Å excepté chlorite).

(S. 14)

Am. P. TOURNÉS

100
CLIC
1000000

①

②

③

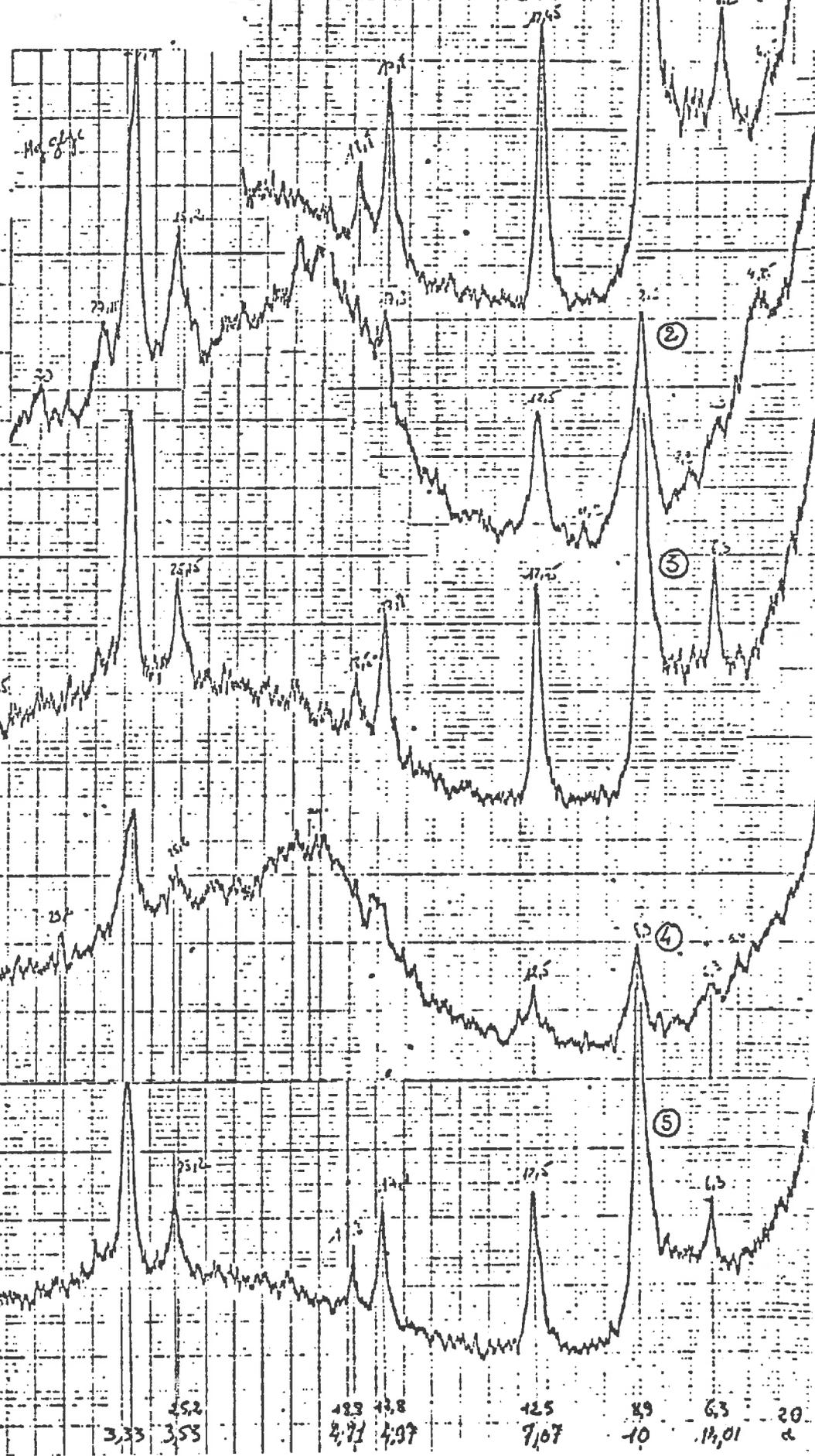
④

⑤

H₂O 8%

Kefjan

220°



ANALYSES DES PRODUITS BRUTS ET TRAITES (Usine de FOURNES)

N° échan- TILLON	N° chariot	% CaCO ₃ (calcaire)	p.p.m. F (AV.)	P.p.m; F (Mo.)	% Si	% Al	% Ca	F (AV)g Si
8	Argile UZES	0,9	580	540	30,1	9,4	0,4	19
9	Argile FOURNES	20,2	890	890	21,8	6,9	6,1	41
10	Mélange 15% gaz A	15,9	960	772	20,9	8,0	4,9	46
11	Mélange 30% fuel B	14,5	890	773	21,4	8,7	5,7	42
12	Tuile séchée	15,1	1065	1033	21,2	8,1	4,8	50
13	Mélange 15 % A	15	770	850	22,6	8,5	5,6	34
14	Gaz	16,1	870	870	22,9	7,9	5,9	38
15	Tuile séchée	14,5	980	1000	20,2	8,0	4,7	48
16	Mélange 30 % B	13,8	800	800	21,1	6,9	4,6	38
17	Fuel	13,8	930	850	20,8	7,8	5,2	45
18	Brique séchée	14,7	970	804	20,7	7,9	5,7	47
19	Mélange 30 % B	16,8	1005	834	21,8	8,1	5,7	46
20	Fuel	15		811	22,4	8,1	5,6	
21	Tuile cuite	0	530		26,3	9,2	6,2	20
22	Mélange 15 % A	0	530		26,0	9,2	5,1	20
23	Gaz	0	530		25,6	8,9	5,2	21
24	Tuile cuite	0	490		23,2	8,2	5,7	21
25	Mélange 30 % B	0	670		23,6	8,6	5,8	28
25	Fuel							
26	Brique cuite	0	930		26,2	9,5	6,3	36
27	Mélange 30 % B	0	860		26,0	9,5	6,5	33
27	Fuel							

AV = Laboratoire d'AVIGNON Méthode 1

Mo = Laboratoire de Montardon Méthode 2

Voir page 5

Tableau 2

ANALYSES DES GAZ DES FOURS (FOURNES)

(Résultats en mg par m3.)

		Méthode I Colorimétrie	Méthode II Electrode spécifique
Four au gaz	1	13,6	15,6
	2	14,0	20,0
	3	17,4	23,4
Four au fuel	1	3,4	5,6
	2	0,9	1,9

2) Usine du HOUGA

Les résultats de l'examen aux RX de ces matériaux montrent que l'argile 1 contient une forte proportion de vermiculite (diagramme 1 - Mg) associée à de l'illite avec une proportion très faible de kaolin; on retrouve des teneurs en fluor assez élevées, plus fortes en général que celles que présentent les mélanges d'argile contenant beaucoup de kaolin.

Dans l'argile 2 l'illite est dominante, associée à une argile gonflante de type montmorillonite; la présence d'un peu de vermiculite est douteuse. Là encore, la teneur en fluor est compatible avec l'absence de quantités notables de kaolin. (fig. 3 et 4)

Afin d'évaluer les émissions de produits fluorés au cours de la cuisson des argiles dans cette usine nous avons entrepris le dosage de cet élément dans les différentes phases de la fabrication.

1 - Dans les matières premières

Nous avons donc mesuré les quantités de fluor apportées par les différents matériaux entrant dans la constitution du mélange.

2 - Dans le mélange : les proportions des diverses matières premières participant au mélange sont fixées par le contre-maître et nous avons donné précédemment le dosage utilisé au moment de notre intervention.

Le prélèvement a été fait après le moulage.

3 - Après séchage :

Le séjour des pièces façonnées dans le séchoir ne doit pas donner lieu à une réaction chimique libérant du fluor, nous avons toutefois prélevé un échantillon à la sortie du séchoir.

4 - Après cuisson :

Au cours de la cuisson l'argile subit des transformations importantes et des constituants du mélange disparaissent (H_2O de constitution, CO_2 des carbonates) il a donc été nécessaire de déterminer entre l'étape n° 3 et n° 4 la perte

au feu ou bien le % de F par rapport au silicium comme dans le premier prélèvement afin de corriger les calculs.

Nous avons effectué 2 prélèvements séparés à 30 jours d'intervalle, les résultats des analyses sont rassemblés dans les tableaux 3 et 4. Pour compléter le bilan matière nous avons recherché les composés fluorés dans les effluents gazeux.

Les résultats obtenus dans le tableau 5 correspondent à l'émission de l'usine le jour où nous avons effectué le 1er prélèvement des différents matériaux.

L'examen des tableaux 3 et 4 montrent qu'il n'est pas possible de mettre en évidence la production de fluor dans cette usine par la seule analyse du fluor dans les produits au cours des différentes étapes de la fabrication ; en effet la précision des méthodes de dosage du fluor dans les matériaux comme l'argile est insuffisante pour apprécier la perte en fluor de l'argile au cours de la cuisson.

Cette perte est d'ailleurs très faible si l'on se rapporte aux mesures des concentrations de fluor dans le gaz évacué.

On trouve une émissions de 4g/tonnes d'argile. La sensibilité des méthodes de séparation de l'ion fluor ne permet pas à l'heure actuelle une telle précision.

En conclusion : cette usine émet de très faibles quantités de fluor dans l'atmosphère que le bilan matière ne permet pas de déceler.

Figure 3

Spectre de diffraction de rayons X de

l'argile du HOUGA - Argile 1.

- 1 - Traitement Mg
- 2 - Traitement Mg-glycerol
- 3 - Traitement K
- 4 - Chauffage à 220°C

① Mg

Houston - Florida
Slate
- Vanuatu X
- (Kaoli)

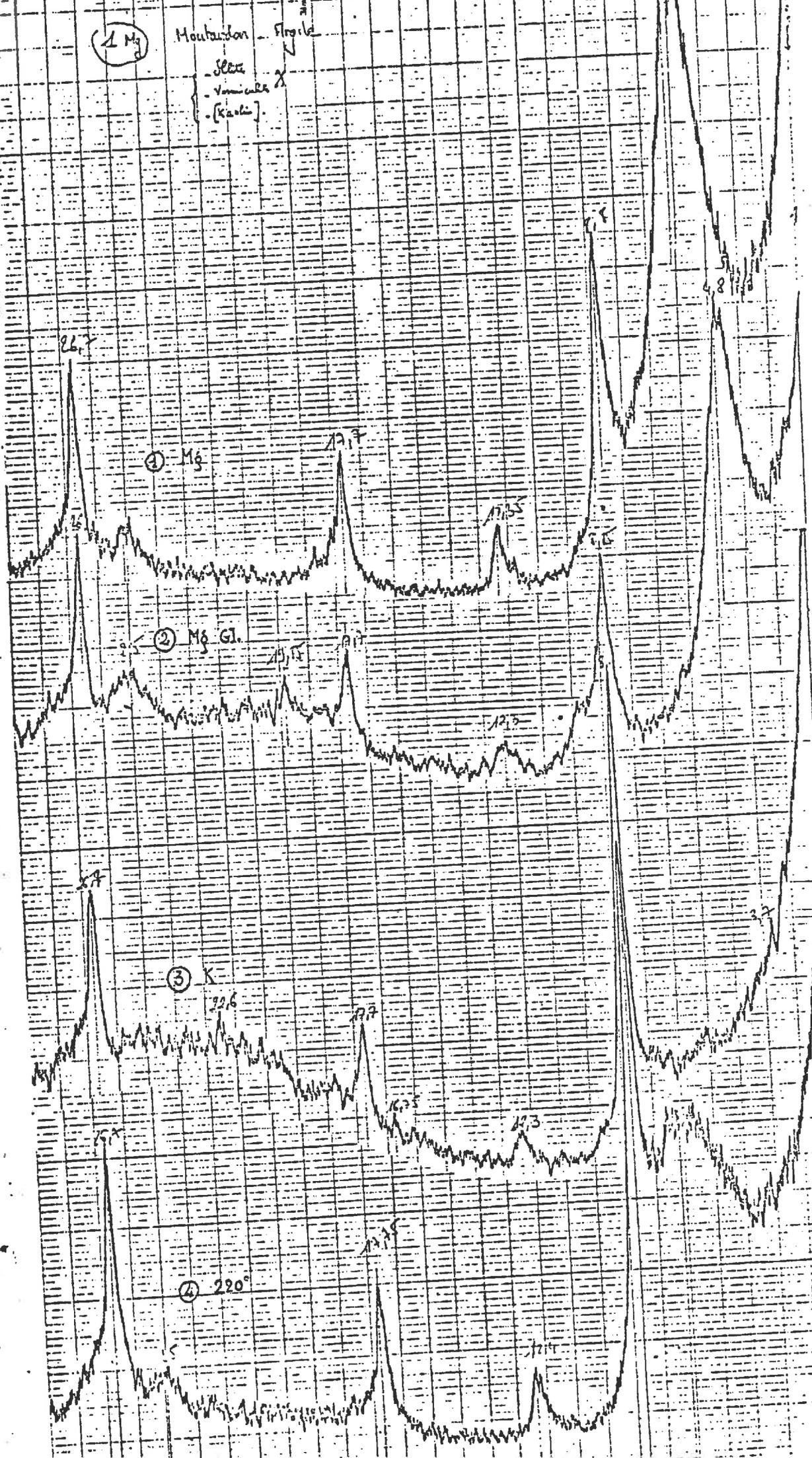


Figure 4

Spectre de diffraction des rayons X de

l'argile du HOUGA - Argile 2

- 1 - Traitement Mg
- 2 - Traitement K-glycerol
- 3 - Chauffage à 220°C
- 4 - Traitement K

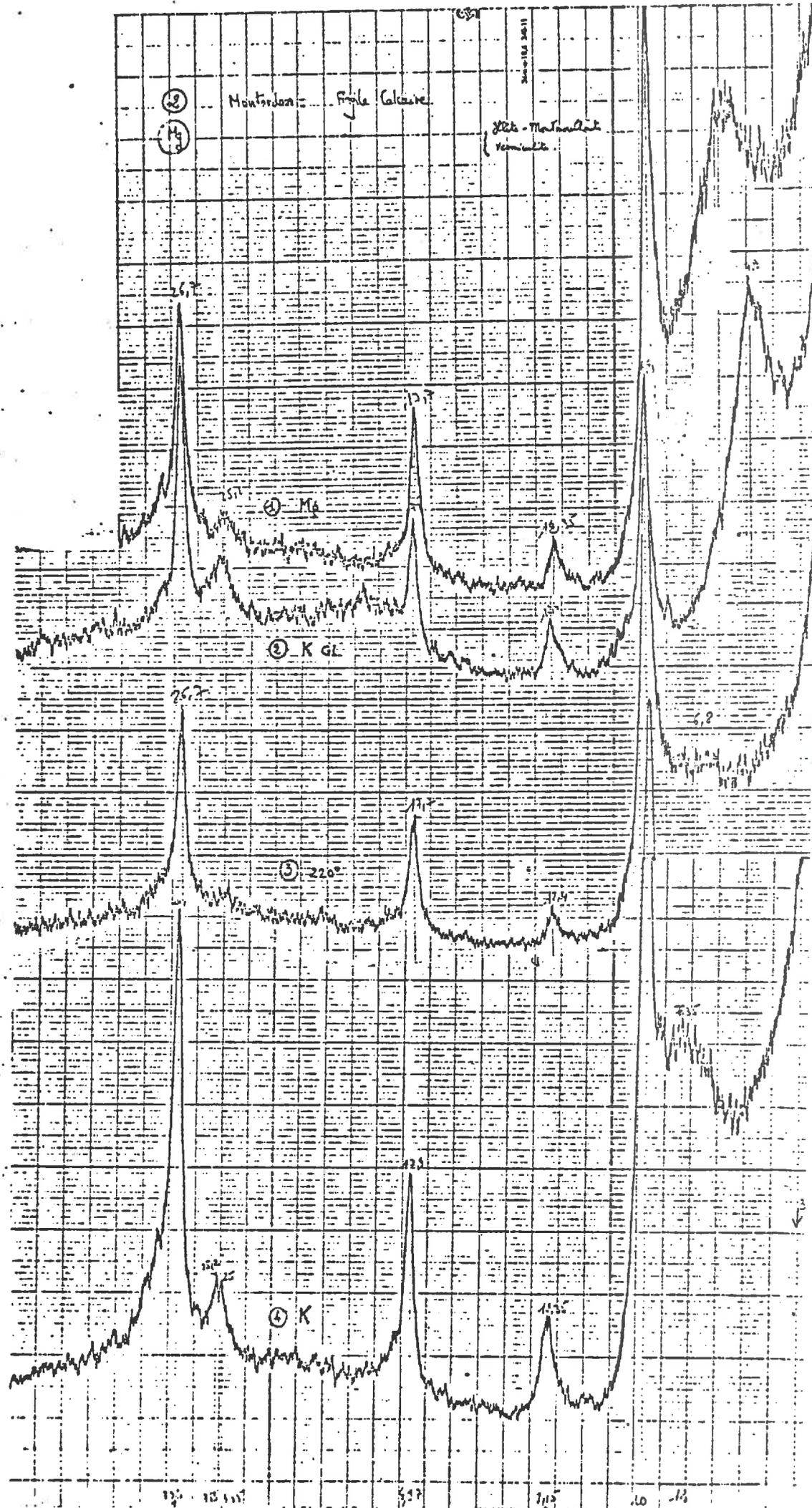


Tableau 3

Mesures effectuées sur la 1ère série de prélèvements

	% CaCO ₃	F p.p.m.	% Si	% Al	% Ca	F Si x 100
Argile 1	17,2	710	24,3	7,6	4,3	29
Mélange	14,1	830	26,5	7,4	3,5	31
Sable	0,4	370	39,7	3,8	0,8	9
Argile 2 "calcaire"	10,8	820	22,6	8,9	3,2	36
Après Moulage	10,8	785	27,7	6,1	3,1	28
Brique séchée	10,6	890	27,3	7,8	3,2	32
Brique cuite	0	1050	30,5	8,3	3,7	35

Tableau 4

Mesures effectuées sur la 2ème série de prélèvements

	% CaCO ₃	F (p.p.m.)
Argile 1 (A)	14,7	880
Argile 2 (B)	14,9	890
Brique moulée (C)	14,7	890
Brique séchée (D)	12,6	920
Brique cuite (E)	0	1120
Brique cuite compte tenu de la perte au feu	9,0	1019

Tableau 5

Analyses des gaz du four

(Débit de la turbine 27 000 m³/H)

Prélèvements	Concentration en mg de F/m ³
1	0,479
2	0,444
3	0,632
4	0,762
5	0,802
Moyenne	0,623

IV - MESURES DANS L'ENVIRONNEMENT

1) Usine de FOURNES

L'étude des variations en fluor des produits de cuisson de la briqueterie, ainsi que la teneur en fluor des émissions gazeuses de chacun des fours s'est accompagné, tout au long de la saison végétative, de mesures des retombées fluorées au voisinage de l'usine.

Deux facteurs nous ont guidé pour le choix des emplacements des postes de mesure (fig. 5) :

- un facteur climatique : dans cette région méditerranéenne, la direction dominante des vents est celle du mistral (nord-nord-ouest) et il était logique de penser à priori que les retombées seraient maximales au sud de l'usine.

- un facteur agricole : le secteur situé au nord de l'usine comporte, outre le village de Fournès, une proportion importante de terrains incultes, d'où est d'ailleurs extraite une partie des matières premières utilisées pour la fabrication des tuiles et des briques. (argile de Fournès)

L'examen du schéma d'implantation des postes de mesure montre que nous avons davantage couvert la zone sud, compte tenu des observations précédentes.

Les postes ont été mis en place le 3 mars 1974 et retirés le 14 novembre soit environ huit mois d'exposition. Le tableau ci-joint donne les résultats des différentes mesures effectuées, avec dans la dernière colonne, la moyenne des résultats.

Les résultats enregistrés anènent quelques commentaires (tableau 6) :

- Tout d'abord, on peut remarquer que les différentes mesures ont confirmé que les effluents de l'usine retombaient bien

de façon préférentielle sur la zone sud.

- La comparaison des chiffres obtenus pour les postes 4, 5 et 7 à côté de ceux des postes 6 et 8 montre clairement qu'il existe un couloir préférentiel pour la diffusion des gaz de l'usine, tout au moins dans les conditions atmosphériques les plus répandues. Toutefois, le chiffre obtenu pour le dernier mois d'exposition pour le poste n° 2 indique que la zone située au nord-ouest de l'usine peut être soumise à une pollution chronique par régime de sud-est.

- Enfin, il faut souligner que pour obtenir une cartographie plus détaillée des retombées, il faudrait poursuivre cette étude, en disposant de nouveaux postes de mesures, en fonction des résultats obtenus cette saison.

Afin d'avoir quelques valeurs de concentration en HF, nous avons également fait des mesures à l'aide de la technique des filtres imprégnés sur un poste dynamique situé dans le périmètre de l'usine. Les valeurs obtenues sont en général faibles. (tableau 7) Quelques valeurs ressortent aux alentours de 3 à 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24^h ce qui correspond à un taux de pollution assez élevé, mais qui correspond en fait à des situations météorologiques bien particulières, notamment le rabattement du panache aux alentours du poste de mesure.

L'examen de la végétation au cours de la saison a confirmé la présence de fluor dans l'atmosphère entourant l'usine. Les observations ont été notamment très concordantes pour le poste n° 8, qui a d'ailleurs été mis en place à la suite des dégâts relevés sur les abricotiers et les vignes de cette zone. On note en effet à cet endroit un dépérissement très marqué des abricotiers qui ont perdu leurs feuilles beaucoup plus tôt que la normale. Les vignes étaient également très touchées, mais à un degré moindre que les abricotiers qui sont d'ailleurs réputés pour leur sensibilité aux composés fluorés. Il faut noter que nous n'avons pas observé de dégâts sur fruits lors de nos différents passages.

Dans les autres zones, et parfois malgré les chiffres élevés indiqués par les postes de mesures (poste n° 4 en particulier) nous n'avons relevé que très peu de nécroses attribuables au fluor de façon certaine.

Fig.5 : Implantation des postes de mesure

Usine de FOURNES

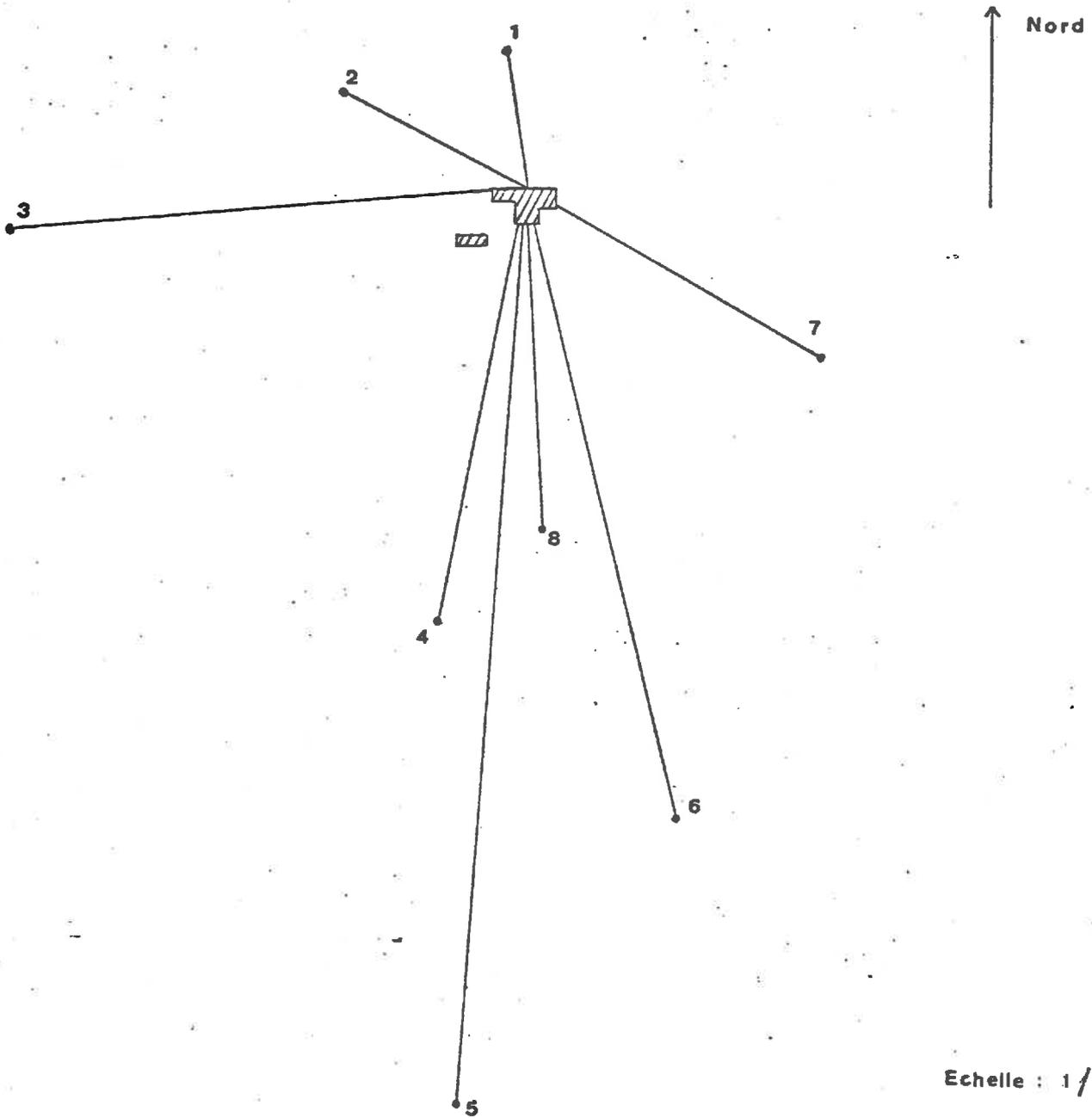


Tableau 6

FOURNES - Pollution fluorée - $\mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{jour}$

Postes	Distance à l'usine m	8-3/5-4	5-4/10-5	10(5.7-06	7-6/26-0	26/6-8	6-8/16-9	16-9/14-10	14-10/18-11	Moyenn
1	200	3,21	1,80	1,96	2,57	3,04	6,19	5,88	1,77	3,30
2	100	2,47	0,90	0,38	0,51	0,38	0,23	1,19	8,26	1,79
3	750	1,26	0,42	0,14	0,33	0,18	0,16	1,01	0,88	0,55
4	650	2,10	0,40	1,61	0,91	1,18	1,43	1,31	2,85	1,47
5	1350	0,21	0,82	0,71	0,73	0,79	0,33	1,04	1,23	0,73
6	950	2,73	2,10	-	0,55	2,65	2,24	7,41	0,82	2,64
7	500	0,63	T	0,95	1,25	-	-	-	-	0,73
8	500	-	-	-	-	6,30	-	9,44	14,97	10,24

N.B. : On a noté T (traces) les mesures inférieures à 0,10 $\mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{jour}$.

Tableau 7

Résultats des mesures effectuées à l'aide d'un
poste dynamique placé dans le pourtour immédiat
de l'usine de la C.M.P.R. à FOURNES

Date du relevé	Concentration moyenne sur 24/h
07/08	0,39
08/08	0,15
09/08	0
00/08	0
12/08	0,25
13/08	0,15
14/08	0,80
16/08	0,41
17/08	0,32
.....	
27/08	0
28/08	0,31
29/08	0,89
30/08	0,12
31/08	3,42
02/09	1,02
03/09	0,15
04/09	0,10
05/09	3,53
06/09	0,10
07/09	3,54
09/09	-
10/09	0,25
11/09	-
12/09	0,48
13/09	0,39
14/09	0,25
16/09	0,59
17/09	3,84
18/09	2,63
19/09	0,85
20/09	0,10
21/09	0,24
23/09	0,10
Moyenne générale ...	0,82

N.B. Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{F}^-/\text{m}^3$

A ce propos, il convient de souligner ici que la mesure des fluorures est relative, et qu'il est difficile de vouloir comparer les chiffres obtenus dans des régions dont les caractéristiques climatiques sont très différentes comme c'est le cas pour les deux régions retenues pour cette étude.

En conclusion des différentes mesures et observations, il apparaît que cette briqueterie-tuilerie est à l'origine d'une pollution fluorée certaine, qui est en général faible et peu étendue. Toutefois, les conditions climatiques particulières du site font qu'il existe une zone particulièrement touchée par les retombées des effluents, ce qui se traduit par des dégâts importants sur les végétaux très sensibles cultivés à cet endroit.

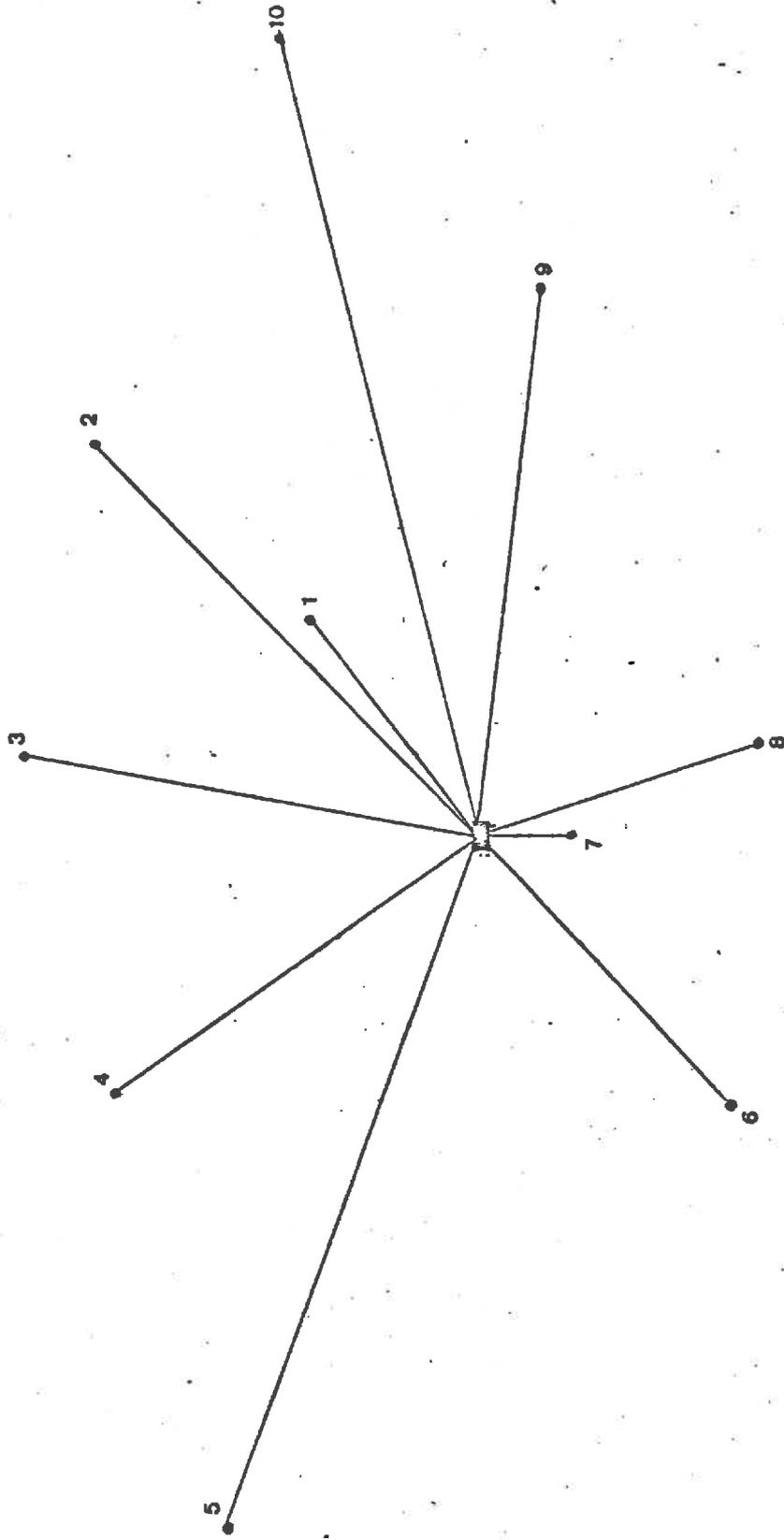
2) Usine de HOUGA

La méthode retenue pour étudier la pollution au voisinage de cette briqueterie est la méthode des papiers imprégnés. Nous avons pu disposer d'un nombre relativement important de postes dont la répartition est indiquée sur la fig. 6. Ces postes sont relevés tous les mois et bien que les résultats (tableau 8) ne fournissent qu'une indication du niveau de pollution, nous avons pu déterminer les zones soumises à la pollution.

Le faible niveau de pollution est en accord avec les analyses effectuées à l'émission. L'examen de la carte (fig. 6) montre que très vite ce niveau devient négligeable et que la zone où des dégâts sur la végétation sensible aux composés fluorés pourrait apparaître ne s'étend pas au-delà d'une distance de 750m de l'usine.

Des résultats antérieurs à 1974 (tableau 9) montrent que le niveau de pollution est relativement constant. Ces analyses avaient été entreprises à la suite de l'apparition de dégâts sur des vignes au voisinage immédiat de l'usine en 1971.

Les résultats que nous avons obtenus en 1974 sont très voisins de ceux des années antérieures; pourtant une observation régulière de la végétation n'a révélé aucune trace de dégât, ce phénomène n'est pas surprenant, il souligne la difficulté d'estimer l'importance des dégâts causés aux végétaux en fonction de la concentration de polluants. La sensibilité des plantes est fortement



Nord
↑

Echelle : 1/10.000°

Fig. 6 : Implantation des postes de mesure

Usine du HOUGA

Tableau 8

Pollution fluorée - Le HOUGA - $\mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{jour}$

Postes	Distance de l'usine	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Moyenne $\mu\text{g}/\text{dm}^2/\text{jour}$
1	375m	0,40	0,14	0,18	0	0,27	0,25	0,71	1,14	0,39
2	750m	0,23	0,10	0	T	T	0,14	0,21	0,42	0,15
3	625m	0,12	0,10	0	0	0	T	T	0,11	0,06
4	600m	0,10	0	T	T	0	T	0	0,37	0,07
5	1000m	0,21	T	0,12	0	0	0,17	0,16	0,19	0,11
6	500m	0	0	0	0	0	0,18	0	0,26	0,06
7	125m	0,23	0,18	T	0	T	0,30	0,30	0,79	0,24
8	400m	T	0	T	0	0	0,23	0	0,39	0,09
9	750m	0,26	T	0	0	0	0,14	T	1,24	0,22
10	1125m	-	0	T	T	0	0,42	T	0,25	0,12

Tableau 9

Comparaison pour les postes
n° 1 et n° 4 avec des résultats antérieurs

	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre
1971			1,93	0,44	2,28
1972	1,25	1,93	0	2,69	2,90
1974	0,27	0,25	0,71	1,14	

Poste n° 1

	Juillet	Août	Septembre	Octobre
1972	0,27	0	0	0,37
1974	0	T	0	0,37

Poste n° 4

N.B. : On a noté T (traces) les mesures inférieures à 0,10 $\mu\text{g}/\text{dm}^2$ /jour

influencée par tous les paramètres climatiques et l'été 1971 avait été particulièrement favorable à l'apparition de dégâts. D'autre part, la vigne qui est la principale culture aux abords immédiats de l'usine est une plante très sensible aux composés fluorés, il est vraisemblable que sans la présence de cette plante la pollution ne pourrait être décelée autrement que par une méthode chimique.

V - CONCLUSION

L'étude que nous venons de décrire, et qui a porté sur deux usines différentes, montre qu'il est difficile de vouloir comparer les résultats obtenus pour l'une et l'autre. En effet, si les deux usines sont émettrices de fluorures, les rejets sont très dissemblables quant à leur importance, compte tenu des différences de fabrication et surtout des origines et de la composition des matières premières utilisées. Il serait donc prétentieux de vouloir dégager de cette étude des règles générales applicables aux nombreuses usines de ce type implantées sur notre territoire.

Il faut aussi noter que les rejets des usines étudiées sont faibles, puisqu'on arrive, dans le pire des cas, à 300 g de fluor par tonne de matériel fabriqué. Rappelons en effet pour mémoire, que les émissions en fluor des usines d'aluminium, varient environ entre 5 et 15 kg (entre 14 et 22 avant épuration) par tonne de métal élaboré. Il n'y a donc pas de commune mesure.

Toutefois, la pollution est certaine, et ses conséquences peuvent prendre plus ou moins d'importance selon le degré de sensibilité des végétaux présents dans l'environnement de ces usines. Il serait donc souhaitable de chercher à réduire les émissions.

Considérant qu'il est difficile de modifier l'origine de l'approvisionnement en matières premières, et que l'épuration des gaz est souvent difficile pour des teneurs en polluant aussi basses, une des voies à explorer pourrait être la suivante :

le fait que les zones superficielles sont plus sujettes que les parties internes à laisser se dégager le fluor pourrait peut-être induire des recherches sur un mode de cuisson moins polluant

que les techniques actuelles. Une modification de la loi de chauffe ou des répartitions de la température dans les chargements peuvent être envisagées pour tenter d'éviter des pointes de pollution, par une répartition plus égale dans le temps des émissions fluorées.

A. T. P.

POLLUTION ATMOSPHERIQUE

1973

Essais d'utilisation de l'ionométrie pour
le dosage du Fluor (capteurs et végétaux)

Melle. LEROUX

Mme. de COCKBORNE

Laboratoire de Mr. GUENNELON

Dosage du Fluor dans les végétaux.

La méthode étudiée et mise au point a pour but d'éviter lors du dosage de l'ion F^- les opérations longues de la (double) distillation et de la colorimétrie. On a tenté de combiner une minéralisation oxydante en milieu fermé et une mesure du fluor à l'électrode spécifique.

I - Etude de l'ionométrie.

On a utilisé un ionomètre ORION et une électrode spécifique à cristal, la solution d'analyse étant tamponnée par dilution I : I dans du TISAB (solution d'acide acétique, chlorure de sodium et C.D.T.A.).

a) On a tout d'abord examiné l'influence du pH afin de réduire autant que faire se peut, l'apport de TISAB qui a pour effet négatif de diminuer l'activité des ions F^- dans la solution, par dilution (fig. 1). Pour une même valeur de la concentration, on remarque que l'indication maximum à l'ionomètre est obtenue au-delà de pH 5 quand on n'apporte pas de TISAB.

Pour les mêmes solutions diluées I : I dans le TISAB, on obtient une valeur constante du pH, ainsi qu'une indication constante du ionomètre. Cette dilution retenue permet de travailler dans la plupart des cas d'acidité variable.

b) A partir de solutions obtenues pour des capteurs et analysées en colorimétrie à l'Alizarine-Complexon, on a déterminé la concentration en fluor à l'électrode spécifique. (tableau I).

Les résultats de colorimétrie (F_c) sont liés aux résultats de l'ionométrie (F_I) par la relation :

$$F_I = 1,09 F_c - 0,1$$

c) La relation mV/concentration en Fluor est linéaire jusqu'aux environs de 0,25 microgrammes par ml. Au-dessous de cette valeur, la durée de stabilisation de l'électrode dans la solution est très longue et chaque mesure nécessiterait un temps de contact de près d'une heure. Il faut donc fixer la limite de détection pratique à la concentration de 0,25 - 0,30 (solution diluée au 1/2 dans le TISAB).

Le constructeur donne pour limite de détection la valeur $10^{-6}M$ soit 0,02 microgramme par ml, mais pour des temps de réponse très longs. De toutes façons, la zone recommandée dans la pratique ne descend pas au-dessous de 0,2 microgramme par ml (fig.2).

indications
nomètre.

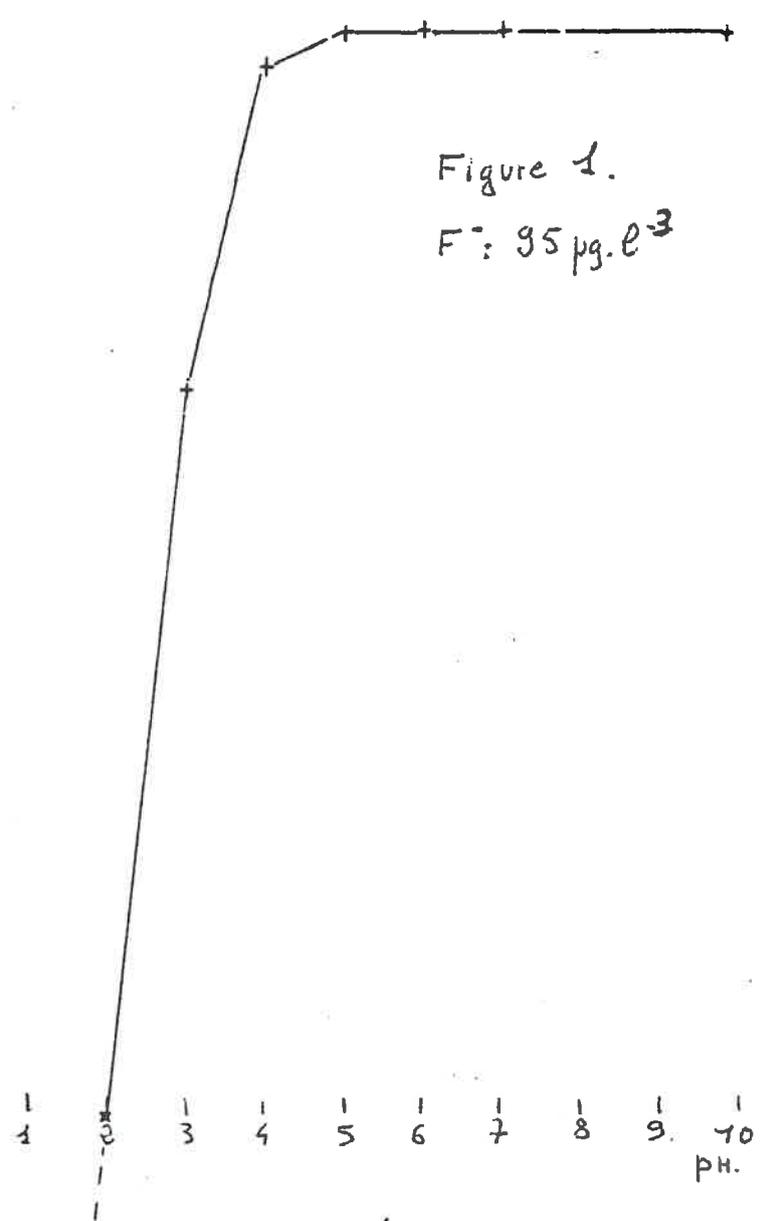
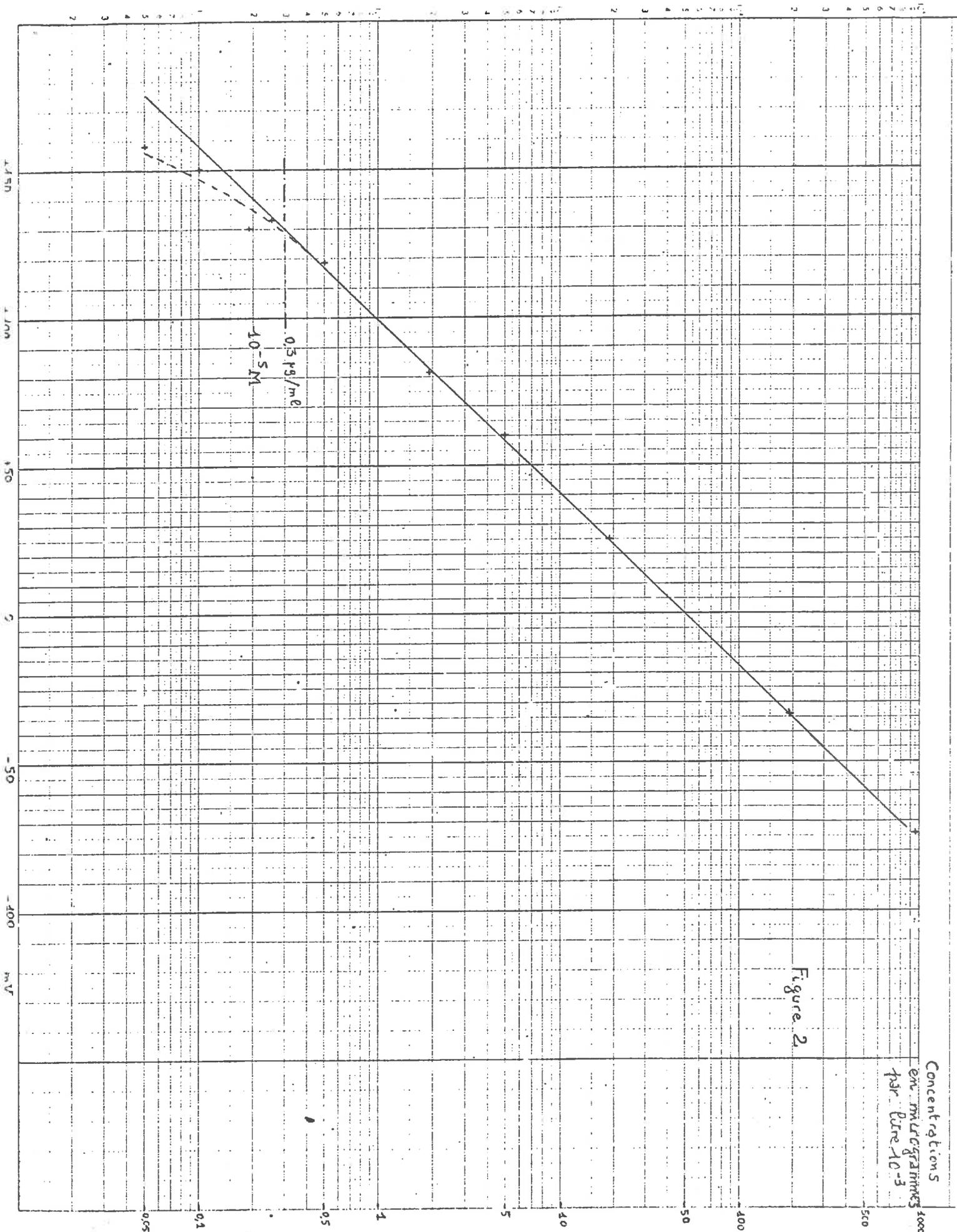


Figure 1.
 $F: 95 \mu\text{g. l}^{-3}$

Concentrations
in micrograms
per litre 10^{-3}

Figure 2



N ^{OS} . échantillons	Ionométrie microg.ml ⁻¹	Colorimétrie microg.ml ⁻¹
I	1,04	0,81
2	2,40	2,20
3	1,80	1,62
4	1	1,02
5	1,94	1,96
6	5	4,90
7	1,92	1,88
8	1,80	1,68
9	1,54	1,68
10	1,60	1,68
11	4,30	4,65
12	5,80	5,65
13	3,40	2,54
14	6,20	5,90
15	3,50	3,15
16	1,46	1,22
II	6,40	6,90
III	2,90	2,56
V	2,64	2,85
VI	16,40	14,62
VII	1,94	1,92
VIII	0,86	0,97
IX	2,70	2,36
X	0,620	0,60
XI	0,38	0,25

T A B L E A U I

II - Etude de la minéralisation.

On a cherché à utiliser la bombe à oxygène PROLABO afin d'effectuer la calcination en milieu confiné. Les premiers essais qui consistaient à travailler sous pression d'oxygène se sont révélés décevants, des pertes se produisant lors du dégazage de l'appareil.

On a donc été amené à réduire la prise d'essai et à travailler en atmosphère d'oxygène à la pression atmosphérique pour éviter la décompression avant l'ouverture de l'engin. Pour des prises d'essai supérieures à 100 mg, le volume d'oxygène est insuffisant pour assurer une minéralisation totale. Le fluor dégagé lors de la combustion est fixé par 20 ml de soude 0,05N placés dans la bombe. On ajoute alors 20 ml de TISAB après combustion.

La reproductibilité est bonne pour les teneurs moyennes, mais peu satisfaisante pour les valeurs plus élevées. (tableau II).

	I	II	III
I	I48	232	572
2	I46	-	452
3	I42	224	552
4	I42	252	524
5	I43	244	488
moyenne	I44	238	517
Valeurs "Montardon"	I22 ppm	255 ppm	522 ppm

T A B L E A U II

Comme la faible prise d'essai n'est pas une garantie d'homogénéité, on a cherché à augmenter cette prise, mais en y incorporant du perchlorate de potassium, destiné à faciliter l'oxydation des composés organiques. Ce produit augmente la récupération du fluor, mais pas de façon suffisante. (tableau III).

D'autres essais ont montré que la reproductibilité aux fortes teneurs est améliorée par le perchlorate de potassium et les meilleurs résultats sont obtenus sur des échantillons de 100 mg auxquels on a incorporé 40 mg de perchlorate. (tableau IV).

Prise d'essai	100 mg	150 mg	200 mg
Echantillon I	288 T	227 T	180 T
sans 2	280 276	248 235	194 174
KClO ₃ 3	260	232	164
Echantillon I	288 T	267 T	234 T
avec sans II	288 293	253 256	226 228
KClO ₃ III	304	248	226

T A B L E A U III

Maïs (Pau)	sans perchlorate (100 mg)	avec 40 mg de perchlorate (100 mg)
	720	840
	730	880
	880	840
	640	830
Moyenne	742 ppm	848 ppm

T A B L E A U IV

III - Comparaisons entre la méthode proposée (bombe à oxygène et ionométrie) et la méthode d'attaque acide.

a) Echantillons traités par attaque acide avec distillation simple du fluor, la mesure de F^- étant effectuée par ionométrie.

Les résultats figurent au tableau V. Sauf pour l'échantillon I48, les résultats obtenus après minéralisation à la bombe sont plus faibles qu'avec l'attaque acide pour les teneurs fortes. L'accord le plus satisfaisant se situe entre 100 et 200 ppm de Fluor. (tableau V).

b) Echantillons de Maïs avec et sans perchlorate.

Nous ne disposons pas des résultats de ces échantillons communiqués par le laboratoire de Pau (tableau VI).

C O N C L U S I O N S

Le dosage du fluor jusqu'à 0,2 - 0,3 mg par litre peut se faire avec une bonne précision en ionométrie.

Les végétaux peuvent être minéralisés dans une bombe à oxygène à raison de 100 mg de matière sèche et 40 mg de $KClO_3$. On obtient ainsi un dosage possible jusqu'à 80 à 120 ppm.

On peut abaisser cette limite d'un facteur 10 (8 à 10 ppm), en attendant vingt minutes environ pour faire la lecture au ionomètre. On peut réduire ce temps de réponse en plongeant l'électrode pendant une heure environ, avant les dosages dans une solution de F^- à 0,01 mg/litre. On s'efforcera également de ne pas faire de mesure de solutions très diluées après la mesure d'une solution très concentrée, ce qui aurait pour effet d'augmenter le temps de réponse.

L'utilisation d'une bombe à oxygène ou d'un flacon de type Schöniger de plus grande capacité que le modèle que nous avons utilisé (350 ml) pourrait sans doute permettre d'augmenter la prise d'essai, la limite de détection et la reproductibilité pour les fortes valeurs.

Comparaison des résultats en ppm de fluor

N ^{os} échantillons	Extraction Bombe O ₂	Extraction simple distillation
I39	268	312
I42	304	304
I43	288	325
I48	580	522
I51	360	422
I60	252	285
I61	260	255
I62	224	244
I63	204	238
I64	204	219
I66	108	96
I67	88	63
I68	118	122
I69	146	120
I71	224	283
I72	132	118
I72 (I972)	100	92
I77	152	146

T A B L E A U V

Echantillons Maïs	100 mg matière sèche	100 mg matière sèche + perchlorate
26/260 FH	348	464 (+ 116)
29/260	800	888 (+ 88)
30/260	312	444 (+ 132)
I39/260 grains:	44	44 (+ 0)
I40/508	260	264 (+ 4)
I44/400	260	288 (+ 28)
I52/510	472	484 (+ 12)
I58/4 384	280	300 (+ 20)
I59/	80	100 (+ 20)
I73/4 417	132	132 (+ 0)

T A B L E A U VI