Émissions atmosphériques de métaux lourds par les centrales à charbon : estimations et incertitudes

Heavy metal atmospheric emissions from coal-fired power plants – Assessment and uncertainties

Isabelle LECUYER*, Hervé PETER**, Alain UNGAR*, Ute KARL**

Résumé

La production d'énergie utilisant les combustibles fossiles, notamment le charbon et le fioul lourd, contribue, avec d'autres secteurs d'activité (industriel, résidentiel, transports…), aux émissions atmosphériques de métaux lourds. Les plus toxiques de ces éléments font aujourd'hui l'objet de réglementations de plus en plus exigeantes concernant leur dispersion dans l'environnement. Afin de pouvoir estimer les flux annuels rejetés par les installations EDF brûlant du charbon, un modèle de calcul informatisé a été réalisé en s'appuyant sur une méthodologie développée par l'IFARE** en 1997. Les facteurs de répartition des métaux lourds dans l'installation sont calculés d'après la configuration de l'installation et les caractéristiques du combustible utilisé. Les flux sortants de métaux lourds, notamment ceux émis à l'atmosphère avec les fumées, sont ensuite déduits à partir de la consommation et de la composition chimique du charbon brûlé dans chaque installation. Un premier inventaire des émissions atmosphériques de métaux lourds par les centrales à charbon d'EDF a été réalisé pour l'année 2001. Les chiffres sont précis (± 40 %) pour les éléments non volatils (Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V) ainsi que les PM_{10} et $PM_{2,5}$ (particules de diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm et 2,5 µm respectivement). L'incertitude est un peu plus forte (± 80 %) pour les éléments plus volatils (As, Pb, Zn). Les valeurs fournies pour les éléments à la fois très volatils et en faible teneur dans le charbon (Hg, Se, Cd) sont indicatives par excès et doivent être utilisées avec précaution.

Abstract

Power generation using fossil fuel combustion (coal and fuel-oil) participates, with other sectors, to heavy metal atmospheric emissions. The dispersion of these hazardous pollutants throughout the environment is more and more regulated. In order to assess the annual flows emitted from EDF coal-fired power plants, a computerized tool has been developed, based on the methodology defined by IFARE/DFIU in 1997. The heavy metal partition factors within the plant unit are determined according to the type of unit and the coal characteristics. Heavy metals output flows, and especially those emitted with flue gas at the stack, are then deduced from the actual coal consumption and chemical composition. A first inventory of heavy metal emissions from EDF coal-fired power plants has been achieved for year 2001. Values are accurate (± 40 %) for non-volatile elements (Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V) and for PM_{10} and $PM_{2,5}$ (particulate matter below 10 µm and 2.5 µm). The uncertainty is higher (± 80 %) for volatile elements (As, Pb, Zn). Excess indicative values are given for elements which are both volatile and at low concentrations in coal (Hg, Se, Cd).

** EDF Recherche et Développement, Département Systèmes de Production et Environnement, 6 quai Watier, 78400 Chatou, France.*

*** Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, IFARE/DFIU, Université de Karlsruhe, Hertzstrasse 16, D-79187 Karlsruhe, Allemagne.*

Introduction et position du problème

Les installations de combustion brûlant du charbon ou du fioul contribuent pour une part non négligeable aux rejets de métaux lourds dans l'atmosphère. En effet, les combustibles fossiles issus du sous-sol contiennent, au même titre que les matériaux géologiques en général, quasiment tous les éléments chimiques, sous forme de traces, c'est-à-dire à des concentrations faibles ou très faibles (de l'ordre du ppm ou de la dizaine de ppm).

Lors de la combustion, ces éléments sont dispersés, en fonction de leur volatilité propre, entre les cendres et les émissions de fumées. Leurs concentrations dans ces flux restent faibles, mais leur dispersion dans l'environnement sous forme de rejets vers l'atmosphère fait qu'ils sont alors considérés comme des polluants potentiels et désignés sous le terme de « métaux lourds ».

Un ou plusieurs secteurs d'activité sont en général identifiés comme étant majoritairement responsables de la présence d'un élément particulier dans l'atmosphère, par exemple : l'industrie métallurgique pour le zinc ou le cadmium, l'industrie du chlore ou celle des métaux non ferreux pour le mercure, le trafic routier (jusqu'en 2000) pour le plomb, etc. Les combustibles fossiles, de par leur composition chimique, contribuent aux émissions de tous ces éléments, mais à des concentrations très faibles (souvent proches des limites de détection des appareils de mesure). Dans le cas des grandes installations de combustion (GIC), dont font partie les centrales thermiques, les débits de fumées sortant des cheminées sont considérables, ce qui génère, malgré les faibles ou très faibles concentrations mesurées, des *flux* de métaux lourds quantitativement significatifs par rapport à d'autres secteurs d'activité. En outre, ces flux sont transportés sur de longues distances, et leurs effets sont décelables à des distances considérables des sources d'émission (c'est le cas des concentrations en métaux lourds mesurées dans les glaces des pôles, par exemple).

Les plus toxiques de ces éléments (citons par exemple le plomb, le mercure, l'arsenic ou le cadmium) font l'objet de réglementations de plus en plus exigeantes. En effet, les multiples rejets dus aux activités humaines provoquent une pollution parfois locale, mais toujours diffuse dans le sens où ces éléments, issus des profondeurs de la géosphère, s'accumulent progressivement dans la biosphère, où ils peuvent avoir des effets néfastes sur le vivant (écosystèmes, homme). Ces rejets sont contrôlés par la réglementation soit en termes de limitation des émissions, soit par la surveillance des teneurs ambiantes. Le tableau 1 présente les textes aujourd'hui en vigueur ou en projet aux niveaux national (France) et international (Europe ou Nations Unies) sur la pollution atmosphérique par les métaux lourds, et impliquant les installations de combustion.

Dans cette démarche de contrôle, l'une des principales étapes suppose bien entendu de connaître les quantités émises dans l'atmosphère. L'étude présentée ici a pour objet d'exposer la méthode mise en œuvre pour déterminer ces flux dans le cas des centrales thermiques à charbon, et de proposer de premières estimations pour les installations du parc de production thermique à charbon d'EDF.

Au cours de ces dernières années, plusieurs campagnes de mesures ont été menées par la Recherche et Développement d'EDF pour déterminer les concentrations en métaux lourds dans les rejets à la cheminée des centrales thermiques. Ces résultats de mesures donnent des valeurs très faibles (quelques microgrammes à quelques dizaines de microgrammes par mètre cube de fumées), voire inférieures aux limites de détection des appareils. Pour connaître les quantités émises, il faut multiplier cette concentration par le débit de fumées (débit variable entre 100 et 300 m^3/s, selon la taille et la charge de l'installation). Or, l'extrapolation de quelques mesures ponctuelles (effectuées sur une journée) à toute une année de fonctionnement pour une centrale donnée donne des résultats peu satisfaisants avec des marges d'erreur pouvant atteindre un facteur 100 ou plus...

Par ailleurs, la mesure en continu de ce type de polluants, en concentration, dans les fumées est pour le moment techniquement irréalisable (sauf pour le mercure).

La méthode d'estimation présentée ici met en œuvre un calcul tenant compte des paramètres essentiels présidant au devenir des différents métaux lourds dans l'installation, ainsi que de la variabilité des combustibles utilisés. L'objectif pour EDF est d'élaborer un outil informatique, qui permettra aux exploitants des centrales thermiques d'établir les inventaires annuels de leurs émissions atmosphériques en métaux lourds, inventaires réclamés notamment par la nouvelle réglementation européenne (registre EPER).

Abréviations

- DES : dépoussiéreur électrostatique.
- EPER : *European Pollutant Emission Register*.
- FDP : fonction de densité de probabilité.
- IC : intervalle de confiance.
- ICP : spectrométrie d'émission plasma.
- IDD : installation de désulfuration des fumées.
- PM_d : particules de diamètre aérodynamique inférieur à d µm.

Tableau 1.
Résumé des textes réglementaires existants ou en projet au 30-07-2003 sur les émissions atmosphériques de métaux lourds.
Summary of existing or drafts regulations concerning heavy metal atmospheric emissions (up to 30-07-2003).

Texte	Éléments concernés	Approche réglementaire	État d'avancement
Protocole Métaux lourds (Nations Unies : Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance)	Cadmium Mercure Plomb	Les émissions nationales annuelles doivent être inférieures aux émissions de 1990 + MTD par secteur	Signé à Aarhus en 1998 Projet de révision basé sur l'approche « charges critiques »
OSPAR-PARCOM Convention des Nations Unies pour la protection de l'environnement maritime du nord-est de l'Atlantique	Arsenic Plomb Cadmium Antimoine Chrome Sélénium Cobalt Étain Cuivre Tellure Manganèse Thallium Mercure Vanadium Nickel Zinc	Valeur limite d'émission (VLE) en concentrations pour les grandes installations de combustion (GIC) et mesures dans l'environnement	
Programme Mercure PNUE	Mercure	Réduire ou si possible supprimer à terme les usages et rejets de mercure dus à l'activité humaine	Plan d'action établi en février 2003 ; bilan prévu en février 2005
Directive fille qualité de l'air (Union européenne : issue de la directive-cadre 96/62/CE)	Arsenic Cadmium Mercure Nickel	Seuils de surveillance dans l'air ambiant	Proposition de directive du 17-07-2003
EPER (*European Pollutant Emission Register)* (Union européenne)	Arsenic Cadmium Chrome Cuivre Mercure Nickel Plomb Zinc	Déclaration des flux annuels d'émission par site de production	Décision CE 17-07-2000 transcrite en droit français par l'arrêté du 24-12-2002 (déclaration annuelle des émissions polluantes des ICPE soumises à autorisation)
Arrêté du 2 février 1998 + arrêté modificatif du 15 février 2000 (France)	Arsenic Plomb Cadmium Antimoine Chrome Sélénium Cobalt Étain Cuivre Tellure Manganèse Thallium Mercure Vanadium Nickel Zinc	Valeurs seuils sur flux horaires Déclenchant (si flux > seuil) une Valeur limite d'émission (VLE)	En vigueur pour toutes les ICPE (à l'exclusion des grandes installations de combustion et de quelques autres secteurs) : les nouvelles valeurs limites de rejets (15-02-2000) s'appliquent à compter du 01-01-2003
Arrêté relatif aux chaudières à l'intérieur d'une installation > 20 MWth (France)	Arsenic Plomb Cadmium Antimoine Chrome Sélénium Cobalt Étain Cuivre Tellure Manganèse Thallium Mercure Vanadium Nickel Zinc	Valeur limite d'émission (VLE) et surveillance de la qualité de l'air ou des retombées (si flux > seuil)	En vigueur depuis le 20-06-2002 pour les nouvelles installations, et depuis le 30-07-2003 pour les installations existantes

MTD = meilleures techniques disponibles.

Méthode d'estimation des émissions de métaux lourds

La méthodologie adoptée pour calculer les rejets atmosphériques de métaux lourds d'une centrale à charbon s'appuie sur une approche du type « facteurs d'émission » telle que décrite dans une publication précédente de l'IFARE [1]. La formule de base permettant d'estimer un flux est la suivante :

$$E_{ijk} = FE_{ijk} \cdot a_i \quad (1)$$

où :
- E_{ijk} : flux de polluant j émis par la source i à travers l'effluent k ;
- FE_{ijk} : facteur d'émission de la source i pour le polluant j et l'effluent k ;
- a_i : activité de la source i pendant la période considérée.

Dans le cas d'une installation de combustion, l'activité de la source est le débit de combustible utilisé (en t/h), le facteur d'émission FE_{ijk} étant alors exprimé en gramme de polluant émis par tonne de combustible brûlé (g/t ou mg/kg).

Dans cette approche, toutes les caractéristiques propres aux émissions de la source i doivent être traduites par le facteur d'émission FE_{ijk}. Ce facteur d'émission peut être déduit d'un facteur de répartition qui sera appliqué à la concentration du polluant j dans le charbon, ce qui revient à :

$$FE_{ijk} = FR_{ijk} \cdot c_{ij\ Ch} \quad (2)$$

où :
- FR_{ijk} : [%] facteur de répartition du polluant j et de l'effluent k dans la source i ;
- $c_{ij\ Ch}$: [mg/kg] teneur en polluant j dans la fraction cendreuse du charbon.

L'activité a_i de la source i correspond, quant à elle, à la quantité de combustible brûlé pendant la période considérée. À partir de là, la méthode de calcul revient à établir le bilan des flux de métaux lourds circulant dans l'unité industrielle : la distribution des métaux lourds entrant avec le combustible est modélisée en s'appuyant sur des données mesurées ou bibliographiques (taille des particules, enrichissement en métal) et spécifiques à l'installation (type de chaudière, traitements des fumées). En combinant les facteurs de répartition obtenus avec les teneurs initiales dans le charbon, il est alors possible d'obtenir les flux émis à la cheminée.

Dans un premier temps, sont considérés les métaux lourds particulaires, c'est-à-dire ceux portés par les cendres volantes dans les fumées. Le modèle développé repose sur le fait que l'enrichissement en métaux lourds d'une particule dépend de son diamètre : en effet, pendant la combustion, les éléments passent sous forme vapeur, en fonction de leur volatilité respective. Ils se recondensent ensuite sur les poussières des fumées, proportionnellement à leur surface spécifique ; or les particules les plus fines ont aussi la plus grande surface spécifique. La distribution de la taille des particules dans les fumées en sortie de chaudière, mais aussi la dépendance de l'efficacité du dépoussiérage des fumées en fonction de cette même taille, sont donc deux paramètres qui doivent être considérés soigneusement. Concernant les émissions dans l'air, l'efficacité du dépoussiérage est le paramètre le plus important : les particules les plus fines sont généralement les plus difficiles à capter (le minimum d'efficacité d'un dépoussiéreur électrostatique se situant aux environs de 0,5 µm), mais ce sont aussi celles qui sont le plus enrichies en métaux lourds. Les émissions de métaux lourds sous forme gazeuse seront traitées dans un deuxième temps.

Dans la suite du texte, pour alléger la lecture, on notera le facteur FR_{ijk} plus simplement FR_k, en retenant implicitement que ce facteur est spécifique d'une source i et d'un métal j.

Les effluents k considérés et leurs facteurs de répartition FR_k correspondants sont décrits dans la figure 1 (pour une centrale à charbon équipée de systèmes de dépoussiérage et de désulfuration des fumées). La détermination de ces facteurs de répartition FR_k est explicitée en détail dans la référence [1]. Un simple rappel :

- FR_1, facteur de répartition des cendres sortant de la chaudière avec les fumées de combustion, est déterminé comme étant le produit de la distribution massique des tailles de particules par l'enrichissement spécifique en métal lourd, ce produit étant intégré sur tous les diamètres de particules de cendres volantes sortant de la chaudière, et rapporté à la fraction cendreuse partant avec les fumées (cendres volantes) ;
- FR_2 et FR_3 sont déterminés de façon similaire, en tenant compte de la variation du rendement de captage du dépoussiéreur électrostatique (DES) et de l'installation de désulfuration (IDD) en fonction de la taille des particules ;
- enfin, les facteurs de répartition FR_4, FR_5 et FR_6 sont déduits des précédents par bilan sur les flux de l'installation (Figure 1) :

$FR_4 = 1 - FR_1$, $FR_5 = FR_1 - FR_2$, $FR_6 = FR_2 - FR_3$.

Les éléments traités par cette méthode sont : l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse, le nickel, le plomb, le vanadium et le zinc.

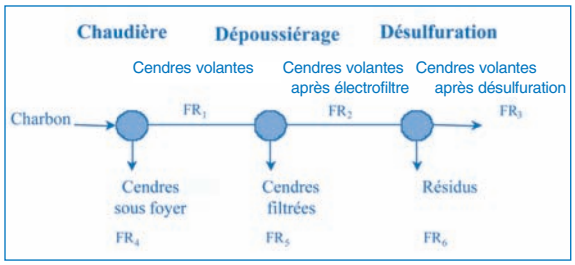


Figure 1.
Représentation schématique des flux d'une centrale thermique à charbon et désignation des facteurs de répartition FR_k (= FR_{ijk} pour la source i, le métal j et l'effluent k).

Schematic representation of fluxes taking place into a coal-fired power plant, and identification of partition factors FR_k (= FR_{ijk} with source = i, metal = j, flux = k).

Cas particulier des éléments volatils

La méthode exposée ci-dessus permet d'estimer les émissions de métaux lourds sous forme particulaire. Certains d'entre eux, notamment le mercure et le sélénium, sont plus volatils et restent en phase gazeuse même à des températures peu élevées (température des fumées sortant d'une centrale thermique : ~ 100 à 150 °C). Les mesures dans les fumées révèlent ainsi que ces éléments sont émis à l'atmosphère pour une bonne part sous forme gazeuse. La méthode de calcul ci-dessus, établie pour les métaux lourds sous forme particulaire, n'est donc pas adaptée pour estimer ces émissions.

La détermination d'un estimateur fiable repose sur une mesure précise des émissions de mercure pour un nombre représentatif d'échantillons dans différentes configurations d'installation : en effet, les émissions de mercure dépendent non seulement de la teneur initiale dans le charbon, mais aussi des conditions physico-chimiques rencontrées dans la chaudière et dans les systèmes de traitement des fumées (DES, IDD). Or l'échantillonnage et l'analyse des émissions de mercure dans les fumées se heurtent encore à de nombreuses difficultés expérimentales. Il en résulte qu'il existe assez peu d'informations validées sur le comportement du mercure dans ces installations [2].

En s'appuyant sur les données de la littérature et les résultats de mesure sur les installations d'EDF, la fraction de mercure émise sous forme particulaire est estimée entre 5 et 20 % [2, 5]. Le modèle consiste alors simplement à supposer que 15 % du mercure se trouvant initialement dans le charbon sont liés aux particules en sortie de chaudière et que les 85 % restants se retrouvent en phase gazeuse à la cheminée. La présence d'une IDD a montré, lors des campagnes de mesures sur des unités EDF, que 65 % de cette fraction gazeuse pouvaient être retenus dans les effluents de lavage des fumées. Ces valeurs seront adoptées dans la suite.

Le cas du sélénium est encore plus délicat à traiter compte tenu du peu d'informations publiées dans la littérature. Les hypothèses adoptées pour cet élément, sur la base des quelques mesures effectuées sur les installations d'EDF, consistent à retenir la répartition suivante : phase gazeuse = 2/3, phase particulaire = 1/3, les autres paramètres (facteur d'enrichissement des particules, taux de rétention de la phase gazeuse par l'IDD) ont été pris identiques à ceux du mercure, faute de données plus pertinentes.

Principes de modélisation complémentaires

La conception d'un outil informatique s'appuyant sur la méthode précédente, et adapté aux données d'exploitation d'une centrale, permet de compléter les représentations physiques présentées ci-dessus par la prise en compte des paramètres industriels. De plus, la méthode ci-dessus mise au point par Veaux *et al.*, [1] nécessite de connaître les distributions granulométriques des cendres volantes, paramètre qui n'est pas déterminé par la mesure.

Le choix de modélisation retenu pour déterminer ces distributions granulométriques s'appuie sur un paramètre clé : la **teneur en poussières dans les fumées rejetées à la cheminée.** Ce paramètre est mesuré en continu sur les installations industrielles, spécifique à chaque installation, et sujet à des variations selon les conditions de fonctionnement. La première étape de calcul du modèle consiste donc à calculer la fraction de cendres volantes FRCV/CC émises à la cheminée suivant la formule (3) :

$$FR_{CV/CC} = \frac{V_{FC} \times C_{CVC}}{\alpha\, m_{ch.}} \qquad (3)$$

où : V_{FC} : [m³/h] : débit de fumées à la cheminée ;
c_{CVC} : [kg/m³] : teneur en poussières à la cheminée ;
m_{Ch} : [t/h] : débit massique de charbon ;
α : [kg/t] : teneur en cendres du charbon.

La deuxième étape consiste à systématiser la méthode de détermination des distributions granulométriques de poussières, en prédéfinissant un certain nombre de courbes types pour la distribution granulométrique p(D) des cendres volantes en sortie chaudière d'une part, et les rendements de captation respectivement du dépoussiéreur $\eta_{DES}(D)$ et de l'unité de désulfuration $\eta_{IDD}(D)$ (s'il y en a une) d'autre part. En pratique, la détermination des facteurs de répartition se fait en utilisant l'une des 36 distributions granulométriques p(D), l'une des 25 courbes de rendement du DES et l'une des 10 courbes de rendement de l'IDD. La sélection des courbes et leur combinaison sont effectuées pour partie par référence aux performances des installations étudiées, et pour partie par calibration avec les résultats de mesures effectuées sur différentes centrales ces dernières années.

La fraction $FR_{CV/CC}$ des cendres sortant à la cheminée peut être directement calculée pour une installation donnée, à partir de la teneur en poussières à la cheminée, du débit de fumées et du taux de cendres du charbon (formule (3)). Parmi les N combinaisons possibles des courbes $p(D) \times \eta_{DES}(D)$, celle qui donne la valeur la plus proche du $FR_{CV/CC}$ calculé ($N = 36 \times 25$ pour une configuration chaudière + DES, et N = 1 100 pour une configuration chaudière + DES + IDD) est sélectionnée. En pratique, seules les combinaisons qui donnent une valeur comprise entre $FR_{CV/CC} \pm 5$ % sont retenues ; parmi ces combinaisons de courbes sélectionnées, le couple « meilleur cas » et « pire cas » est identifié : le « meilleur cas » correspond à une granulométrie grossière en sortie chaudière, associée au meilleur rendement de DES (NB : les rendements de dépoussiéreurs sont habituellement meilleurs pour les grosses particules que pour les fines). Inversement, le « pire cas » est issu de la combinaison d'une granulométrie fine en sortie chaudière et du moins bon rendement de DES. Lorsque les répartitions granulométriques des poussières « meilleur cas » et « pire cas » sont établies à la sortie de la chaudière, elles sont multipliées par la fonction d'enrichissement $E_{ij\ CV}(D)$ du métal lourd j afin de calculer FR_1 par intégration sur tous les

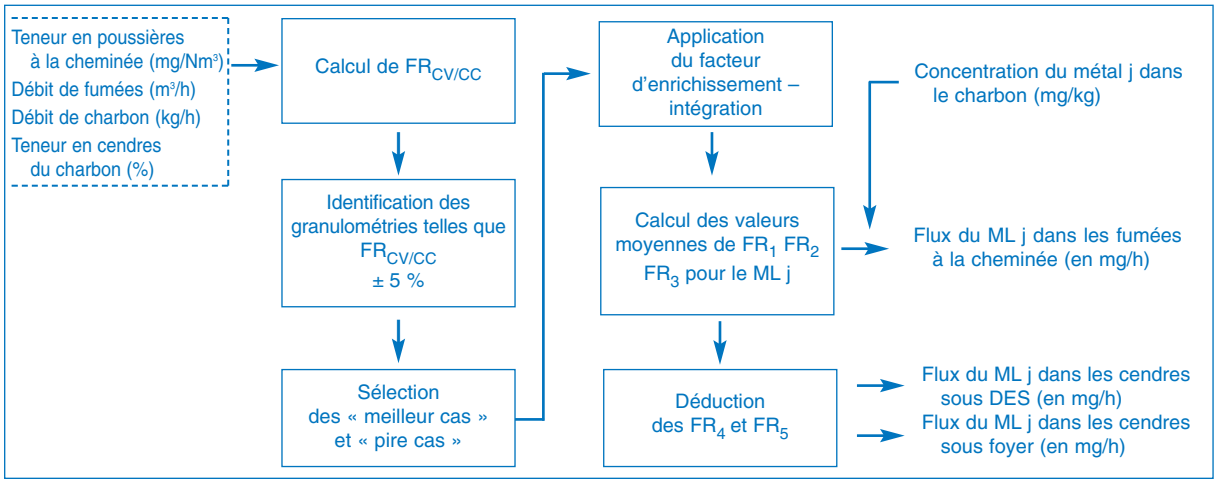


Figure 2.
Schéma de principe général de la méthode de calcul des flux de métaux lourds (ML).
Global diagram of the calculation method used to determine heavy metal (ML) fluxes.

diamètres de particules [1]. La valeur finalement retenue sera la moyenne des FR_1 calculés pour chacune des configurations « meilleur cas » et « pire cas ». On obtient de la même façon FR_2 et FR_3. Il ne reste plus qu'à déduire, par bilan, les autres facteurs de répartition FR_4 (fraction du métal lourd j sortant avec les cendres sous foyer) et FR_5 (fraction de métal lourd j sortant avec les cendres sous DES). Les flux de métaux lourds sont finalement obtenus en multipliant le débit du métal j entrant avec le charbon par ces différents facteurs de répartition FR_k.

Le schéma de principe de ce calcul est résumé dans la figure 2.

Comme les granulométries de particules circulant avec les fumées sont déterminées à chaque étape, il est également possible de calculer les flux de PM_{10} et $PM_{2,5}$ (particules de diamètre aérodynamique respectivement inférieur à 10 µm et 2,5 µm) émis à l'atmosphère, ce qui constitue un complément intéressant dans la mesure où ces émissions sont également inventoriées comme polluants spécifiques.

Détermination des incertitudes liées à la méthode de calcul

L'analyse de sensibilité du modèle est mise en œuvre à l'aide d'une simulation utilisant la méthode de Monte-Carlo. Cette méthode nécessite d'attribuer préalablement à chaque donnée d'entrée une fonction de densité de probabilité, qui représente l'incertitude associée à cette donnée elle-même.

Les flux d'émission en métaux lourds sont établis à l'aide des formules (1) et (2). Ces formules indiquent que la consommation de charbon a_i (ou activité de la source i), la teneur en métal lourd j dans le charbon ($c_{ij\ Ch}$) et le facteur de répartition FR_{ij3} (ou FR_{ij2} dans le cas d'une installation sans IDD) de ce métal dans les cendres volantes émises à la cheminée sont autant de paramètres d'entrée du modèle. Chacun d'entre eux doit donc être représenté par une fonction de densité de probabilité (FDP) afin de pouvoir utiliser la méthode de Monte-Carlo.

• Consommation de charbon

La consommation de charbon est supposée être connue précisément, comme paramètre d'exploitation de la centrale. Sa variabilité est considérée comme faible (< 5 %), et sera négligée dans la suite.

• Concentration en métal lourd dans le charbon

Ce paramètre est, en revanche, très sensible dans le calcul d'incertitude car, d'une part, cette concentration peut varier considérablement d'un charbon à un autre, d'autre part, sa détermination dans un charbon donné est sujette à une incertitude provenant de la méthode d'analyse mise en œuvre. Cette variabilité potentielle sera décrite par une distribution normale, elle-même définie par une valeur moyenne et un écart type. La valeur moyenne est prise égale à la valeur mesurée dans le charbon, et l'écart type varie entre 10 et 40 % selon l'élément considéré et la précision qui peut être généralement attribuée par le laboratoire à l'analyse de cet élément.

• Facteur de répartition du métal lourd dans les cendres volantes à la cheminée

Ce facteur est lié à plusieurs paramètres, et résulte d'un calcul de moyenne entre deux configurations extrêmes « meilleur cas » et « pire cas ». L'allure de la distribution des valeurs de ce facteur pour toutes les configurations intermédiaires montre que sa fonction de densité de probabilité peut être raisonnablement représentée par une loi uniforme entre ces extrêmes.

Lorsque ces fonctions de densité de probabilité ont été établies, il est possible de mettre en œuvre la simulation de Monte-Carlo : elle consiste à appliquer N fois le modèle de calcul en prenant N jeux de

données d'entrée générés au hasard en tirant au sort la valeur de chaque variable au sein de sa fonction de densité de probabilité. Les N jeux de résultats obtenus permettent de reconstituer statistiquement les FDP des variables calculées, en l'occurrence les flux d'émission de métaux lourds. Dans la pratique, le nombre N d'itérations est pris égal à 1 000. De la courbe de densité de probabilité ainsi établie, seuls les percentiles 2,5 et 97,5, qui permettent d'établir l'intervalle de confiance à 95 % du résultat, sont retenus.

Application aux centrales thermiques d'EDF : inventaire des rejets 2001

L'application première de ce modèle est de pouvoir répondre de façon plus fiable aux demandes de déclaration d'émissions dans le cadre de la réglementation EPER. L'objectif est donc de fournir, pour chacune des centrales à charbon, un inventaire de ses émissions atmosphériques en métaux lourds pour une année donnée.

Les données d'entrée nécessaires à chaque étape de calcul sont, pour une unité :

– le débit de charbon entrant en chaudière (t/h) ;

– le nombre d'heures de fonctionnement (h), (l'association de ces deux paramètres fournit la quantité de combustible consommé) ;

– la concentration moyenne en poussières à la cheminée sur la période considérée (mg/Nm^3), paramètre permettant de tenir compte indirectement des rendements réels du DES et de l'IDD éventuelle ;

– l'origine et l'analyse chimique détaillée du charbon utilisé (il est possible de traiter des mélanges de différents charbons, ce qui est une pratique courante en exploitation).

Le débit de fumées est calculé sur la base du pouvoir fumigène du charbon : connaissant son analyse élémentaire, le débit de fumées est établi suivant la formule rappelée en annexe, p. 103.

La saisie des données se fait par pas mensuel. Les variables d'entrée sont issues pour partie des statistiques d'exploitation de la centrale, et pour partie de l'analyse chimique systématique des livraisons de combustibles. Soulignons que la précision de l'inventaire dépend surtout de la connaissance des teneurs en métaux lourds dans les combustibles utilisés : il est donc crucial de disposer des analyses chimiques des charbons réellement brûlés par la centrale dans la période considérée.

Le tableau 2 présente les flux d'émissions atmosphériques calculés pour l'année 2001, et pour chaque site de centrale à charbon d'EDF (sachant que certains sites comportent plusieurs tranches ou unités). Le calcul d'incertitude associée (par la méthode de Monte-Carlo) donne les intervalles de confiance à 95 % pour les rejets de chacun des sites : c'est la barre d'erreur qui apparaît dans la figure 3.

Les flux d'émissions atmosphériques dépendent avant tout de l'activité de la centrale sur l'année : une unité à charbon fonctionne en effet entre 1 500 et 6 000 heures par an, selon les centrales et les années. Toutefois, l'activité du parc thermique à charbon en France est globalement faible. Le deuxième facteur influent est la quantité de poussières rejetées à l'atmosphère, qui dépend directement de l'efficacité du dépoussiérage des fumées, et peut varier notablement d'un site à l'autre. Enfin intervient la qualité du combustible, notamment ses teneurs en métaux lourds. Ces trois remarques expliquent les fortes disparités existant d'une centrale à l'autre, disparités qui ne sont pas liées au nombre d'unités en fonctionnement sur le site (Tableau 2).

L'incertitude associée à ces valeurs de rejet est illustrée par la figure 3 : pour des éléments peu volatils tels que Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V et Mn, les valeurs calculées sont établies avec un bon indice de fiabilité, l'intervalle d'incertitude (intervalle de confiance IC à 95 %) étant de ± 40 %. Les flux calculés pour les particules fines (PM_{10} et $PM_{2,5}$) sont établis

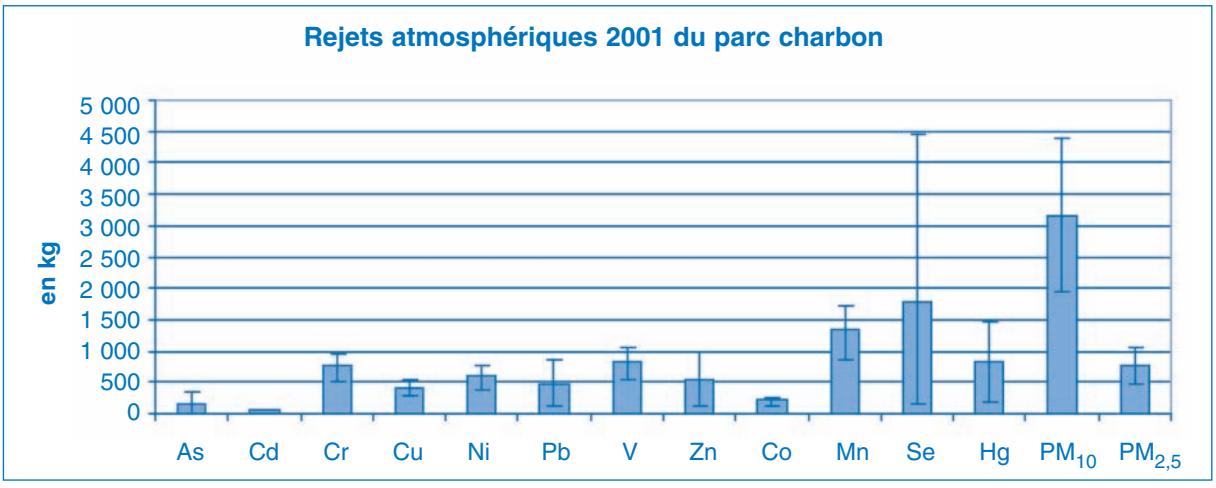


Figure 3.
Rejets atmosphériques de métaux lourds et particules fines (PM) avec les incertitudes associées : année 2001, pour l'ensemble du parc thermique à charbon d'EDF ; la barre d'erreur représente l'intervalle de confiance IC à 95 %.

Atmospheric emissions of heavy metals and fine particulate matter (PM) with associated uncertainties : total sum for all EDF coal-fired power plants on year 2001; the 95% confidence intervals are represented by the vertical lines.

Tableau 2.
Bilan des rejets atmosphériques de métaux lourds et de particules fines (PM) par les centrales à charbon d'EDF en 2001 (en kg/an) obtenu à l'aide du modèle : les données d'entrée (*voir* p. 99) ont été traitées par pas mensuel.

Assessment of heavy metal and particulate matter (PM) atmospheric emissions rejected from EDF coal-fired power plants (unit = kg/year) for year 2001; the model uses input data with a monthly step (*see* p. 99).

en kg/an Nombre d'unités	Albi 1	Blénod 3	Bouchain 1	Champ-sur-Oise 1	Cordemais 2	Le Havre 3	Loire 1	La Maxe 2	Montereau 1	Vaires 1	Vitry 2	Total Parc
As	4,7	33,4	3,6	32	4,7	31,8	7,4	6,2	10,7	7,8	3,1	**145**
Cd	< 3	< 10	< 4	< 10	< 1	< 10	< 2	< 2	< 4	< 3	< 1	**< 50**
Cr	40	160	49	168	13	153	32	33	51	41	13	**753**
Cu	18	103	59	64	9	78	21	18	28	22	8	**429**
Ni	15	125	38	157	11	113	27	23	42	31	13	**595**
Pb	19	126	35	58	9	123	28	22	30	30	9	**488**
V	39	187	63	145	15	172	39	38	61	48	17	**823**
Zn	18	139	65	106	12	83	30	24	36	25	13	**550**
Co	9,1	44,5	18,6	36	4,0	46,5	9,1	8,7	14,8	12,1	4,0	**207**
Mn	39	312	191	222	22	233	67	53	90	79	29	**1 336**
Se	34	141	35	379	214	249	65	146	122	118	273	**1 776**
Hg	31	150	44	45	40	257	57	88	28	53	34	**826**
PM_{10}	178	710	253	535	51	702	140	145	222	179	53	**3 169**
$PM_{2,5}$	41	154	54	93	36	227	34	32	43	41	11	**765**

avec la même précision. L'incertitude est un peu plus forte (de l'ordre de 60 à 80 %) pour les éléments plus volatils tels que As, Pb et Zn. Pour le cadmium, comme les teneurs mesurées dans le combustible sont systématiquement inférieures à 1 mg/kg (limite de détection de la méthode d'analyse), le modèle ne peut calculer qu'une valeur par excès (ainsi, les émissions 2001 sont inférieures à 50 kg pour l'ensemble du parc charbon).

Les plages dans lesquelles se situent les valeurs calculées par la présente méthode sont beaucoup plus précises que celles obtenues par extrapolation à l'année de quelques valeurs ponctuelles mesurées : en effet, de précédentes estimations obtenues par cette dernière méthode présentaient des plages d'incertitude de deux ordres de grandeur le plus souvent (plus précisément, le rapport entre valeurs maximales et minimales variait de 3 à 1 000 suivant les éléments). Cette incertitude provenait simultanément des disparités entre résultats de mesure et de l'extrapolation souvent simpliste des conditions de fonctionnement de l'installation.

Enfin, les éléments qui sont émis essentiellement sous forme gazeuse (mercure – Hg, et dans une moindre mesure, sélénium – Se), sont, comme on l'a vu précédemment, beaucoup moins souvent étudiés dans la littérature, et difficiles à mesurer dans les fumées. Il en résulte que les tentatives d'estimer par le calcul leurs flux d'émissions sont moins réussies que pour les autres éléments. Les chiffres de flux estimés pour Hg et Se indiquent des ordres de grandeur, mais l'incertitude liée à ces valeurs reste très élevée. Cette incertitude est aussi due au fait que les teneurs dans le charbon sont mal connues, et souvent inférieures à la limite de détection : ceci étant vrai en particulier pour le mercure, même si l'estimation pour cet élément semble pécher par excès.

Validation du modèle par rapport aux mesures

La validation du modèle a été réalisée par comparaison avec les résultats des mesures ponctuelles réalisées sur plusieurs unités du parc EDF. Ces mesures consistaient en des prélèvements de quatre à huit heures, durant une période de fonctionnement de l'unité en conditions stables : une canne de prélèvement isocinétique (débit = 2 à 10 Nm^3/h environ*, suivant les conditions de prélèvement), insérée dans le conduit de fumées au niveau de la cheminée de la centrale, permet de dériver une partie des gaz vers un filtre (collecte des particules). Le prélèvement des éléments sous forme gazeuse se fait par barbotage des fumées (débit = 1 NL**/min) dans des solutions acides et oxydantes. Les filtres et les solutions de piégeage sont ensuite analysés au laboratoire, par ICP (spectrométrie d'émission plasma) ou spectrométrie d'absorption atomique, suivant les éléments et les concentrations.

Pour les 12 campagnes de mesures concernant les émissions de métaux lourds des centrales à charbon, les analyses de charbon et les paramètres

** Nm^3 = m^3 de gaz dans les conditions normales de température et de pression.*
*** NL = litres de gaz dans les conditions normales de température et de pression.*

de fonctionnement de l'unité sont disponibles. Ces données ont été saisies dans le modèle, puis les émissions calculées sur la période considérée (durée d'un prélèvement en conditions stables : entre quatre et huit heures). Connaissant le débit de fumées, il est possible de ramener les flux calculés par le modèle aux concentrations dans les fumées, et de comparer celles-ci aux résultats de mesure, eux-mêmes exprimés en µg/Nm³ (sur fumées sèches).

Ces comparaisons sont illustrées par la figure 4, dans laquelle les graphes portent en abscisse les valeurs *calculées* et en ordonnée les valeurs *mesurées*. La première bissectrice (valeur calculée = valeur mesurée) est tracée, ainsi que la droite de meilleure corrélation. Ces valeurs ne portent que sur les unités équipées de DES : dans le cas des unités équipées de DES + IDD, les résultats de mesure sont en général inférieurs aux limites de détection de la méthode de mesure.

La corrélation entre calcul et mesure est très satisfaisante pour le nickel, le plomb, le vanadium et le zinc, assez satisfaisante pour le cuivre et le

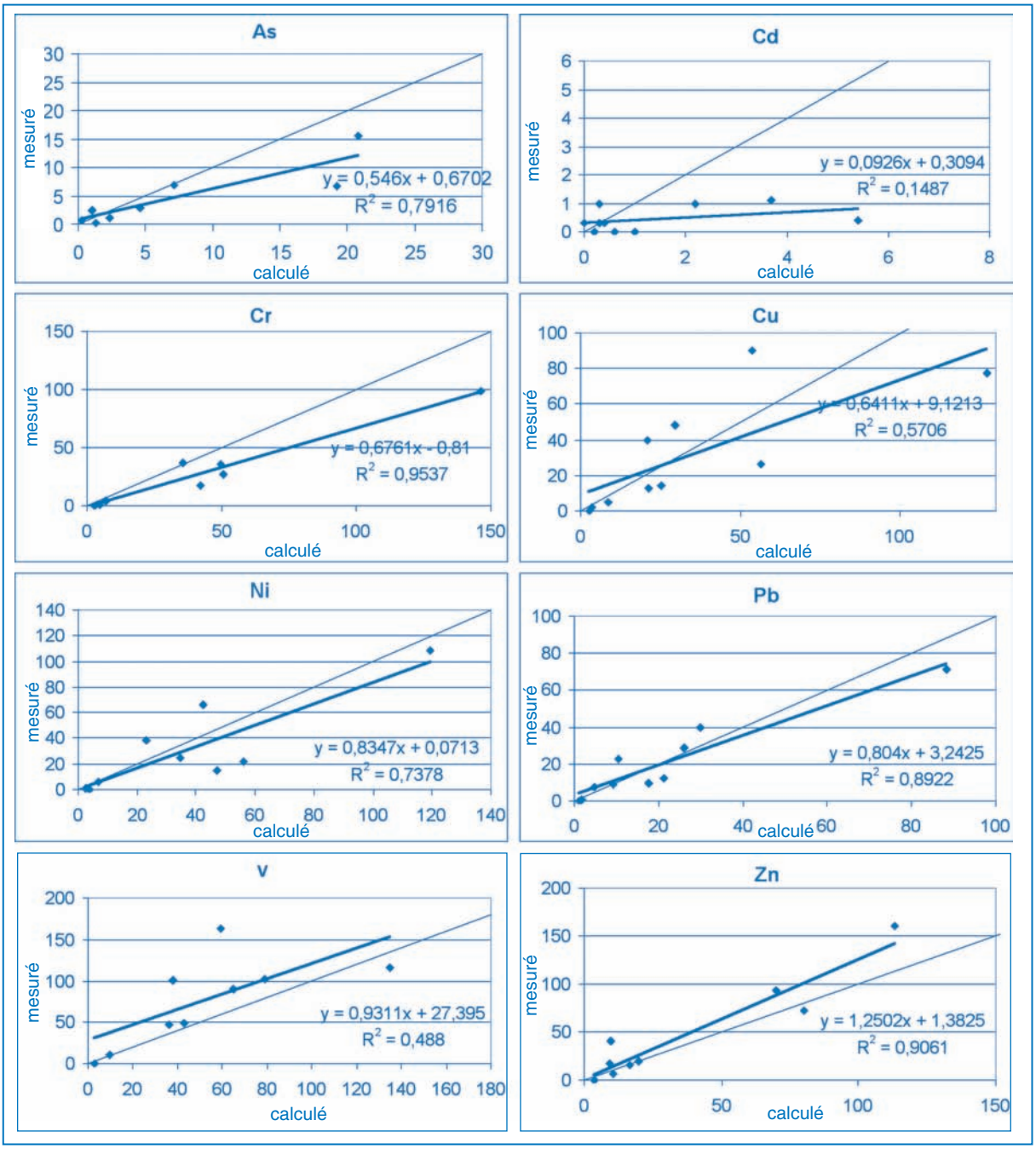


Figure 4.
Comparaison entre valeurs calculées et valeurs mesurées des concentrations de métaux lourds dans les fumées (en µg/Nm³) pour des unités de centrales à charbon équipées de DES.

Comparison between calculated values and measured values of heavy metal concentrations in flue gas (unit = µg/Nm³) – Coal-fired power plants equipped with electrostatic precipitator only.

chrome. L'arsenic, plus volatil, tend à être un peu surestimé par le calcul. Le cadmium est très surestimé par le calcul, (*voir* p. 100).

Les mesures de cobalt, manganèse, sélénium sont trop peu nombreuses pour établir une corrélation. Pour le mercure enfin, cette comparaison n'est pas possible car les résultats de mesure font systématiquement état de valeurs inférieures à la limite de détection.

Conclusion

Pour calculer les rejets atmosphériques de métaux lourds émis par le parc thermique à charbon d'EDF, un outil logiciel a été développé en partenariat avec l'IFARE/DFIU de l'université de Karlsruhe. Ce modèle prend en considération :

– la distribution granulométrique des particules de cendre dans les fumées ;

– les profils d'enrichissement des métaux lourds en fonction de cette granulométrie ;

– les profils de rendement du dépoussiéreur électrostatique et de l'unité de désulfuration vis-à-vis de la captation des poussières.

Dès lors, le calcul des facteurs de répartition des métaux lourds dans l'installation est déduit de la concentration en poussières dans les fumées, et les flux sortants, notamment ceux émis à l'atmosphère avec les fumées, sont directement établis en tenant compte des caractéristiques du combustible utilisé.

Le module de calcul permet également de calculer l'incertitude associée à ces flux calculés de métaux lourds. À l'aide du logiciel Crystal Ball, une simulation Monte-Carlo est réalisée sur les paramètres d'entrée du modèle que sont la teneur en métal dans le charbon et le facteur de répartition du métal en sortie d'installation. Des intervalles de confiance peuvent être ainsi calculés et associés aux flux de métaux lourds estimés.

Les éléments traités sont : As, Cd, Cr, Cu, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V, Zn, ainsi que les particules fines PM_{10} et $PM_{2,5}$. Le modèle permet d'effectuer des inventaires par unité, pour tout le parc thermique charbon national, sur une période de temps allant de la journée à l'année. Il permet notamment de répondre aux besoins des exploitants vis-à-vis du registre EPER.

Le modèle a été validé de façon satisfaisante à l'aide des résultats des mesures effectuées par EDF lors d'une douzaine de campagnes d'essais sur sites.

Un premier inventaire des émissions du parc thermique à charbon d'EDF a ainsi pu être réalisé pour l'année 2001 : les résultats obtenus sont précis et satisfaisants (± 40 %) pour les éléments non volatils (Cr, Cu, Co, Mn, Ni, V) ainsi que les PM_{10} et $PM_{2,5}$. L'incertitude est un peu plus forte (± 80 %) pour les éléments plus volatils (As, Pb, Zn).

Seule une valeur majorante peut être déterminée pour Cd, tandis que les chiffres estimés pour les éléments très volatils (Se, Hg) ne peuvent être considérés que comme des ordres de grandeur et doivent être utilisés avec prudence ; la raison en est que ces éléments sont moins bien documentés dans la littérature, et que l'analyse de leur concentration dans le combustible est difficile, car souvent inférieure aux limites de détection des méthodes.

Cette méthode sera dorénavant utilisée par EDF pour aider les exploitants des centrales thermiques à charbon à fournir chaque année au registre EPER une estimation de leurs émissions atmosphériques de métaux lourds. Il est également prévu de poursuivre des voies d'amélioration pour les estimations des émissions de mercure.

Mots clés

Métaux lourds. Élément trace. Centrale thermique. Charbon. Rejet atmosphérique. Inventaire d'émission. Incertitude. Facteur de répartition.

Keywords

Heavy metal. Trace element. Fossil-fired power plant. Coal. Flue gas. Emission inventory. Uncertainty. Partition factor.

ANNEXE

CALCUL DU DÉBIT DE FUMÉES À PARTIR DU POUVOIR FUMIGÈNE DU CHARBON.
CALCULATION OF FLUE GAS FLOW DEDUCED FROM COAL CHARACTERISTICS

$$D_S = D_B \cdot \left(\frac{100 - E}{100}\right)$$

$$V_F = 0{,}0089 \cdot C + 0{,}212 \cdot H = 0{,}034 \cdot S + 0{,}008 \cdot N - 0{,}027.O$$

$$D_F = V_F \cdot D_S \cdot 10^3$$

$$D_{TS} = D_F \cdot \frac{1}{1 - \frac{[O_2]}{21}}$$

$$VH_2O = \frac{E \cdot D_B}{100} \cdot 10^3 \cdot \frac{22{,}4}{18}$$

$$V'H_2O = \frac{H}{100} \cdot D_S \cdot 103 \cdot \frac{18}{2} \cdot \frac{22{,}4}{18}$$

$$D_{TH} = D_{TS} + VH_2O + V'H_2O$$

avec :

D_S : consommation de combustible sec (t/h) ;
D_B : consommation de combustible brut (t/h) ;
E : humidité du combustible brut (%) ;
V_F : pouvoir fumigène sec de combustible sec (Nm^3/kg) ;
C : analyse élémentaire carbone (%) ;
H : analyse élémentaire hydrogène (%) ;
O : analyse élémentaire oxygène (%) ;
N : analyse élémentaire azote (%) ;
S : analyse élémentaire soufre (%) ;
D_F : débit de fumées sèches à la stœchiométrie (Nm^3/h) ;
D_{TS} : débit total de fumées sèches (Nm^3/h) ;
$[O_2]$: teneur en O_2 mesurée sur gaz sec (%) ;
VH_2O : volume d'eau apportée par l'humidité du charbon (Nm^3) ;
$V'H_2O$: volume d'eau apportée par la combustion de l'hydrogène du combustible (Nm^3) ;
D_{TH} : débit total de fumées humides (Nm^3/h).

Références

1. Veaux C, Zundel T, Rentz O. Bilan intégré des émissions et installations fixes de combustion de métaux lourds en Alsace et dans le Bade-Wurtemberg. *Pollution Atmosphérique* 1997 ; 141 : 88-100.
2. Sloss LL. Mercury emissions and effects – the role of coal. IEA Coal Research publication. IEAPER/19, 1995.
3. Gutberlet H, Speisberger A, Kastner F, Tembrink J. Behaviour of the trace element mercury in bituminous coal furnaces with flue gas cleaning plants. *VGB Kraftwerkstechnik* 1992 ; 72 (7) : 586-91.
4. Fahlke J. Untersuchung zum Verhalten von Spurenelementen an kohlebefeuerten Dampferzeugern unter Berücksichtigung der Rauchgasreinigungsanlagen. *VGB Kraftwerkstechnik* 1993 ; 73 (3) : 254-6.
5. Fahlke J. 2002 Communication personnelle.