

**Etude sur l'origine des enregistrements
« pics H₂S » sur les communes de Lacq et Maslacq
Bureau CSS - 12 novembre 2020**

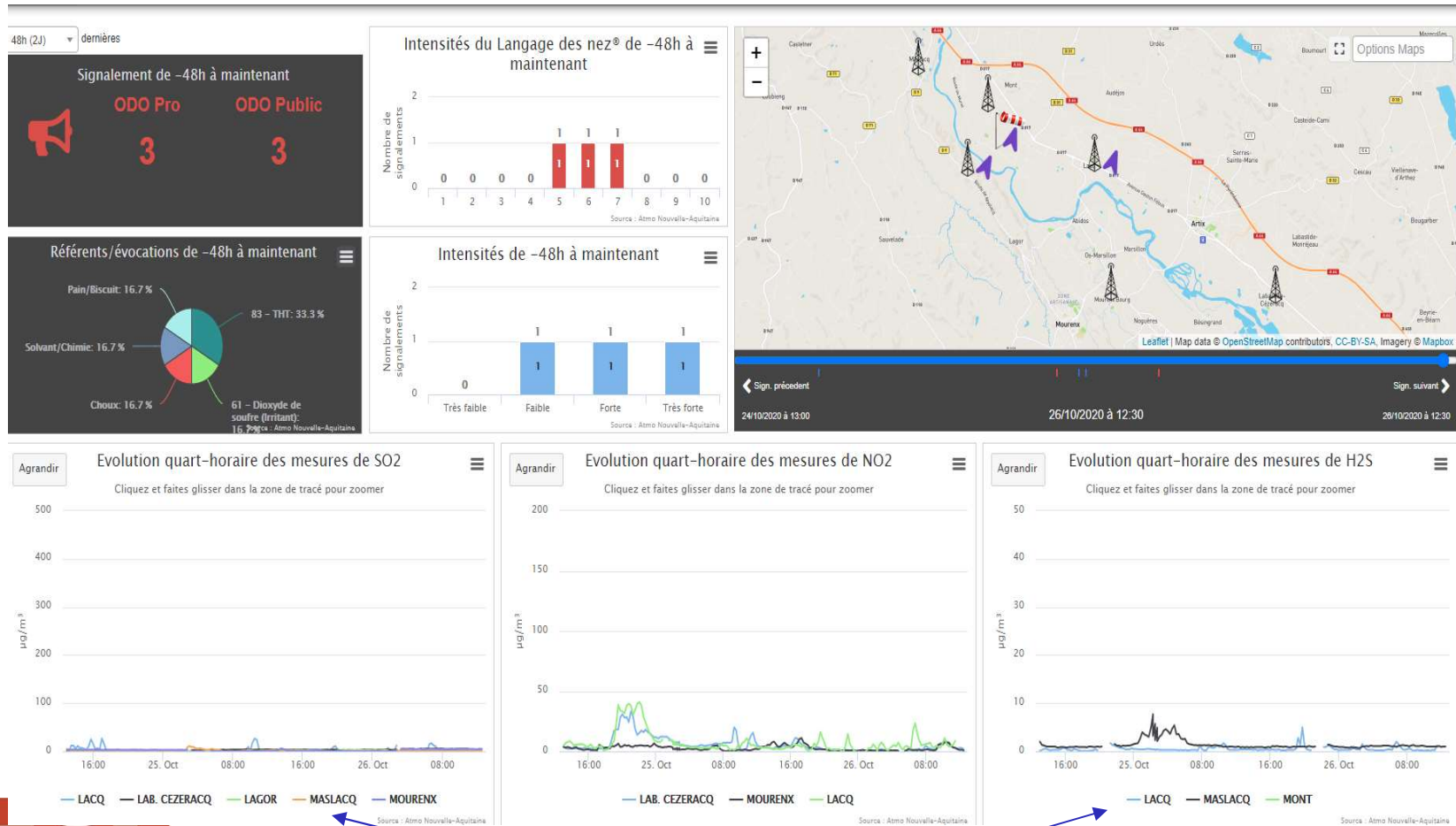


Ordre du jour

1. Principe de fonctionnement de l'analyseur AF22E, option H₂S
2. Rappel des dernières études 2019 suite à des « pics H₂S »
3. Objectif du projet 2020
4. Tests Analyseur AF22E, option H₂S
 - 4.1 Branchement et mise en route
 - 4.2 Test 1 Combustion du soufre
 - 4.3 Test 2 Respiration DMDS (T° ambiante)
 - 4.4 Test 3 Aspiration Etalon (CS₂, DMS, H₂S, Methylmercaptan, Ethylmercaptan)
5. Constats
6. Conclusions
7. perspectives

1. Principe de fonctionnement de l'AF22E, option H₂S

ANETO

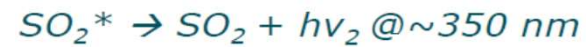
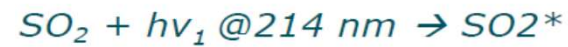
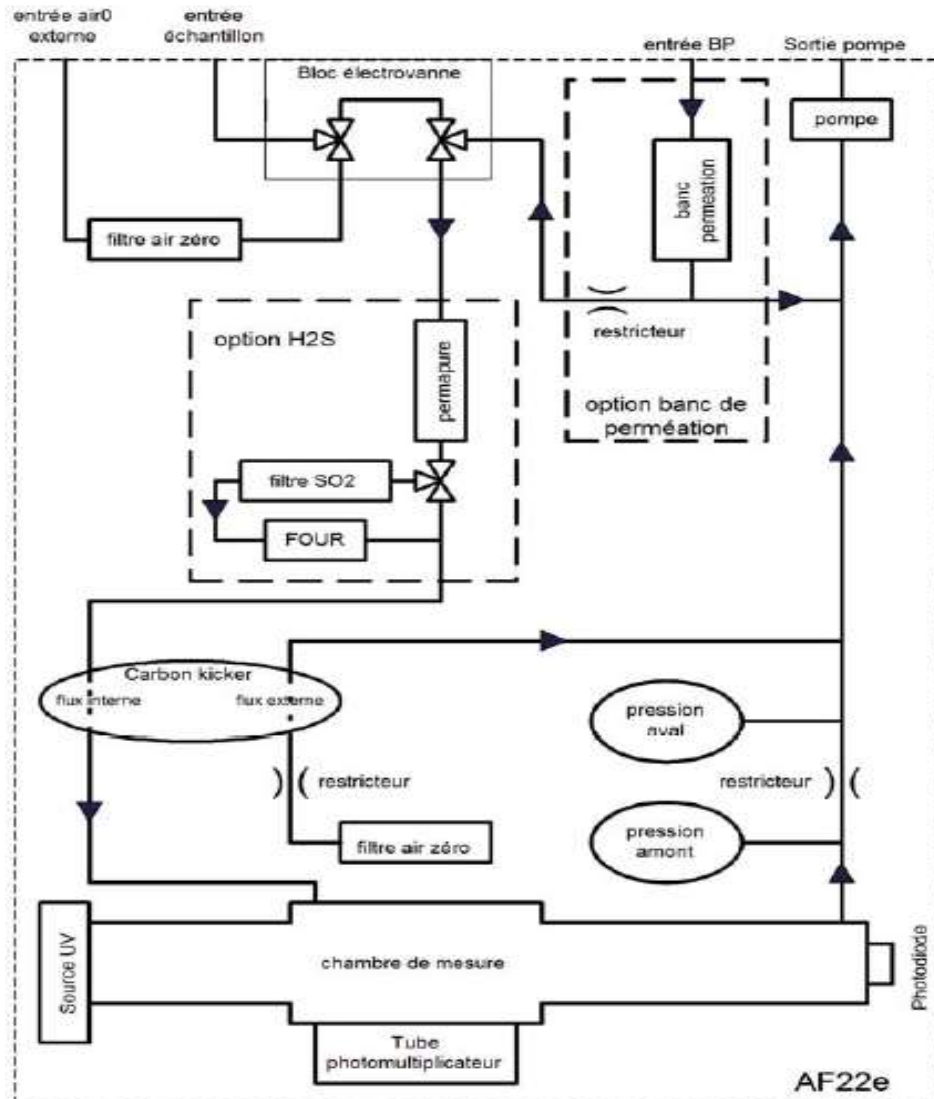


Accrédité COFRAC pour la mesure de SO₂

AF22E

Non accrédité pour la mesure de H₂S

1. Principe de fonctionnement de l'AF22E, option H₂S



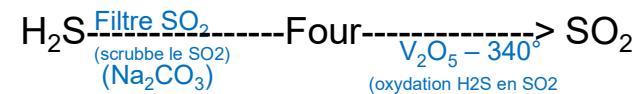
Intensity of emitted light is proportional to SO₂ concentration

L'analyseur fonctionne de manière cyclique SO₂-purge-H₂S

L'échantillon prélevé par la pompe traverse un bloc filtre électrovanne et le permapure.

Cette commande permet d'envoyer l'échantillon vers le filtre sélectif du SO₂ (Na₂CO₃) et le convertisseur H₂S → SO₂ (mesure H₂S), ou à travers un by pass, (mesure SO₂)

L'échantillon passe alors dans la chambre de mesure où il est analysé



2. Rappel dernières études 2019

Faisant suite aux études antérieures d'ATMO NA et à des enregistrements de pics H₂S fin 2018 et début 2019 sur les stations ATMO NA de Lacq et Maslacq, des actions ont été entreprises par les industriels:

❑ Inspection préliminaire de sites en mars 2019 par des nez formés

➤ Vérification des installations intra-plateforme

❖ **Arkema** : Analyse hebdomadaire du gaz de torche avant combustion → brûlé à 98% à la torche

- Ceinture capteurs fixes (66) autour unités Thiochimie → Pas de déclenchement pour la VME d'H₂S (7000 µg/m³). (A noter : en cas de déclenchement → arrêt immédiat des unités consommatrices de l'H₂S (MM, DMDS, THT...) & mise en repli sécurité)
- Pas d'arrêt volontaire d'unités sur les périodes visées par les pics.
- Pas de corrélation H₂S avec les pics de SO₂ provenant des éventuels torchages.

❖ **Sobegi** :

- UTG: 37 capteurs fixes H₂S autour de l'UTG. → pas de déclenchement pour la VME d'H₂S (7 000 µg/m³)
- Pas de corrélation avec les pics de SO₂ provenant des torchages.
- STEB : Vérification relative aux éventuels effluents gazeux pouvant provenir de la STEB Industlacq : croisement entre flash site STEB et pics à Lacq et Maslacq

Contrôle intra plateforme sur les périodes incriminées : 8 capteurs fixes de H₂S autour de l'activité de la STEB → pas de déclenchement pour la VME d'H₂S (7 000 µg/m³)



2. Rappel dernières études 2019

□ Inspection préliminaire de sites en mars 2019 par des nez formés

➤ Vérification des installations extra-plateforme

- ❖ « RETIA : Chantiers de réhabilitation » entre Maslacq et Lacq 26/03/19 (AM)
- Puits LA 113-301 : Méthode Land farming (ajout de fumier/luzerne pour faciliter la dégradation de la matière organique) + présence d'aires de stockage temporaire (sol recouvert de « compost » en provenance du site de Mont) sur lequel sont stockées :
 - des terres dépolluées → Olfaction site : Pas d'évocation Œuf-pourri (H₂S)
 - des terres impactées → Olfaction d'hydrocarbures, de Styrène, très peu d'IBQ.→ Olfaction site : Pas d'évocation Œuf-pourri (H₂S) tout au long de la visite
Fin du chantier en janvier 2020
- Puits LA112 : Site plus odorant que le LA113-301 : présence de compost en provenance de Lescar (utilisation pour le Land farming : odeur caractéristique de fumier)
→ Olfaction site : Pas d'évocation Œuf-pourri (H₂S)
Fin du chantier en décembre 2019



2. Rappel dernières études 2019

❑ Inspection préliminaire de sites en mars 2019 par des nez formés

➤ Vérification des installations extra-plateforme

- ❖ Géopetrol : « Cluster d'Arance » → Vérification des installations de Géopétrol dans le Cluster (15/03/19)
 - Installations comportant essentiellement des puits, vannes de sectionnement et collectes qui acheminent le gaz brut (sans transformation) à l'UTG de SOBEGI
 - Torches de sécurité (décompression manuelle) : Pas de corrélation H₂S avec les pics de SO₂ provenant des torchages.
 - Présence de 88 détecteurs H₂S fixes couvrant l'ensemble de la parcelle et qui renvoient en continu les informations en salle de contrôle de l'UTG : Pas de déclenchement pour la VME 7000 µg/m³ d'H₂S
 - Olfaction site → Evocation œuf pourri très minime (intensité 1). Information transmise à Géopetrol. Suite à investigation, un calorifuge avait été imprégné de composés soufrés lors d'une opération de maintenance, expliquant ces évocations. Ce dernier a été remplacé les jours suivants.
 - Campagne camera infra-rouge pour détection micro-fuite

2. Rappel dernières études 2019

❑ Inspection préliminaire de sites en mars 2019 par des nez formés

➤ Vérification des installations extra-plateforme

- ❑ Questionnement au niveau d'ARKEMA MONT sur l'hypothèse de présence d'H₂S recomposé dans l'air ou composés pouvant générer de l'H₂S → Aucun ressenti extérieur site pouvant attester de la présence d'H₂S
- ❑ Recherche d'un couloir odorant suivant le chemin du Couret à Arance, proche du Cluster Arance : olfaction sur le dit « chemin de Couret », quelques bouffées furtives d'œuf pourri pouvant être assimilé à de l'H₂S -15/03/18 (AM)
- ❑ Passerelle P1 Gave, rive gauche: Olfaction au dessus du Gave → Sulfurol; Odeur transportée par le Gave → Pas d'évocation Œuf-pourri (H₂S) tout au long de la visite. Choix de ce site car peut transporter certaines odeurs.
- ❑ Point Proche Rey Betbeder → Fabrication d'enrobé bitumeux (présence de liant hydrocarboné). Olfaction externe site/route → RAS
- ❑ Échange avec COMPOST-MONT pour investiguer sur une hypothèse de dégradation de la matière organique) → Olfaction site de « Pinène » et ou « Vetivéryle », loin de l'odeur H₂S (œuf pourri) et proche gazon tondu, déchet broyé. (08/03/2019)
- ❑ Déchetterie Maslacq → site fermé au moment de la visite, RAS, bacs de DIB à l'air libre. Aucun ressenti H₂S (08/03/2019)

2. Rappel dernières études 2019

❑ Plan d'action INDUSLACQ : Mise en place Radiellos (Mai 2019 - Partie 1):

Choix des points d'études selon sources potentielles H₂S entre Lacq et Maslacq en se basant sur les inspections préliminaires olfactive des 14 points : mise en place de radiellos H₂S sur 4 semaines du 09/05/19 au 30/05/19 puis 19/06/19 au 26/06/19 (Lacq, Arance, Mont et Maslacq)



2. Rappel dernières études 2019

❑ Plan d'action INDUSLACQ : Mise en place Radiellos (Mai 2019 - Partie 1):

- Résultats majoritaires < Limite de quantification (LQ) : $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Concentrations très faibles décelées sur 2 sites (**points 5** : Canaux ($0,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$) - **point 10** Ouest Arkema Mont $0,90 \mu\text{g}/\text{m}^3$) : Concentration proche de la LQ, du même ordre de grandeur sur 1 seule semaine.
- Moyenne horaire hebdomadaire sur l'analyseur Maslacq, : allant de $0,6$ à $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Beaucoup de précipitations lors de la période d'étude, non favorable à l'adsorption par les radiellos
- **Les résultats ne permettent pas de conclure quant à la localisation possible d'une source H₂S**
- vitesse vent faible, direction des vents changeante tout le long de l'étude pouvant impacter de beaucoup une direction de source potentielle

Rose des vents, Point 5 et 10 :
non concluants



**Initiation d'une nouvelle
méthodologie pour la poursuite
d'investigations**

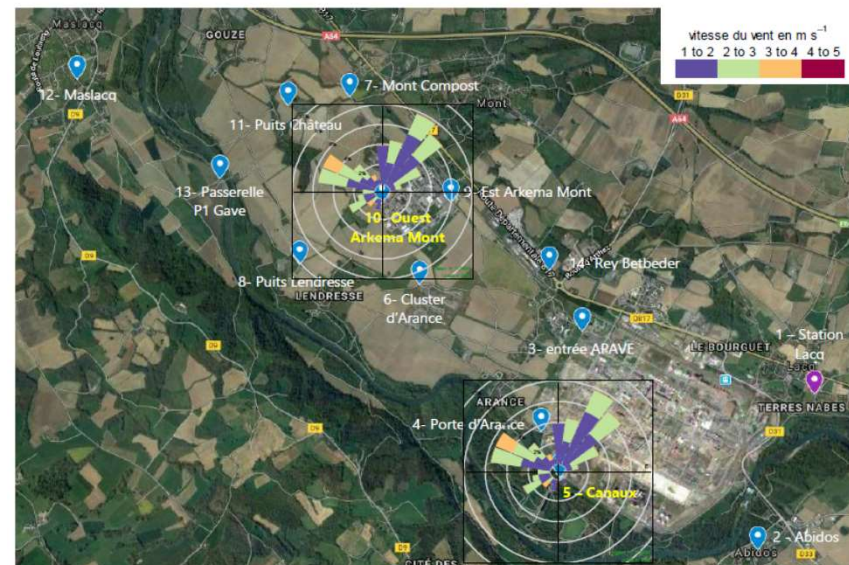


Figure 11 : représentation cartographique de la rose des vents (Lacq) lors de la première semaine de mesure

2. Rappel dernières études 2019

❑ Plan d'action INDUSLACQ : Partie 2: du 25/10/19 au 20/12/2019

Suite aux résultats non discriminants de la partie 1 (suivi analyseur + suivi radiellos sur 14 sites inspectés)

→ Un Protocole d'étude basé sur différentes méthodes d'analyses pour la recherche d'H₂S sur 3 sites (Lacq-Mont-Maslacq)

- ❑ par la pose de radiello H₂S de ATMO NA avec une LQ =0,8 µg/m³ sur 3 sites (4 semaines)
- ❑ par la pose de radiellos H₂S du labo LPL avec une LQ =0,3 µg/m³ sur 3 sites sites (8 semaines)
- ❑ par un déclenchement des canisters, avec un seuil > ou = à 25 µg/m³ sur 1 des 3 sites
- ❑ par la mise à disposition de l'analyseur mobile ATMO NA à Mont , proche de la concession du puits LA133 de Géopetrol (*ancien point 10* de l'étude ATMO précédente) sur 4 semaines.

Résultats
« Radiellos H₂S » vs
« Analyseurs »

	ATMO radiellos	LPL radiellos	Station ATMO NA Lacq (moy)	Station ATMO NA Maslacq (moy)	Station ATMO NA Mont (moy)
23/10 au 30/10/19 (sem 44)	1,47 (Mont)	<LQ	0,9	2	5,5
30/10 au 5/11/19 (sem 44)	<LQ		1,3	0,7	1,7
5/11 au 13/11/19 (sem 45)	<LQ		1,1	0,8	1
13/11 au 21/11/19 (sem 46)	1,04 (Mont)		0,7	0,9	1,1
Sem 47 à 51 inclus					



2. Rappel dernières études 2019

□ Plan d'action INDUSLACQ : Partie 2: du 25/10/19 au 20/12/2019

Résultats
« Radiellos H₂S » vs
« Analyseurs »

Moyens de mesure	Noms des sites	Du 23/10 au 30/10/2019	Du 30/10 au 5/11/2019	Du 5/11 au 13/11/2019	Du 13/11 au 21/11/2019	
Tubes passifs	Proximité de la station Lacq	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
	Laboratoire mobile de Mont	1.47	<LQ	<LQ	1.04	
	Proximité de la station de Maslacq	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Analyseurs automatiques (données horaires)	H ₂ S	Station Lacq	0.9	1.3	1.1	0.7
		Laboratoire mobile Mont	5.5	1.7	1.0	1.1
		Station Maslacq	2.0	0.7	0.8	0.9
	SO ₂	Station Lacq	1.6	10.7	14.7	2.2
		Station Maslacq	4.2	1.3	1.1	2.4

Tableau 6 : synthèse des résultats du H₂S des tubes passifs et données des analyseurs automatiques de H₂S et SO₂ (en µg/m³)

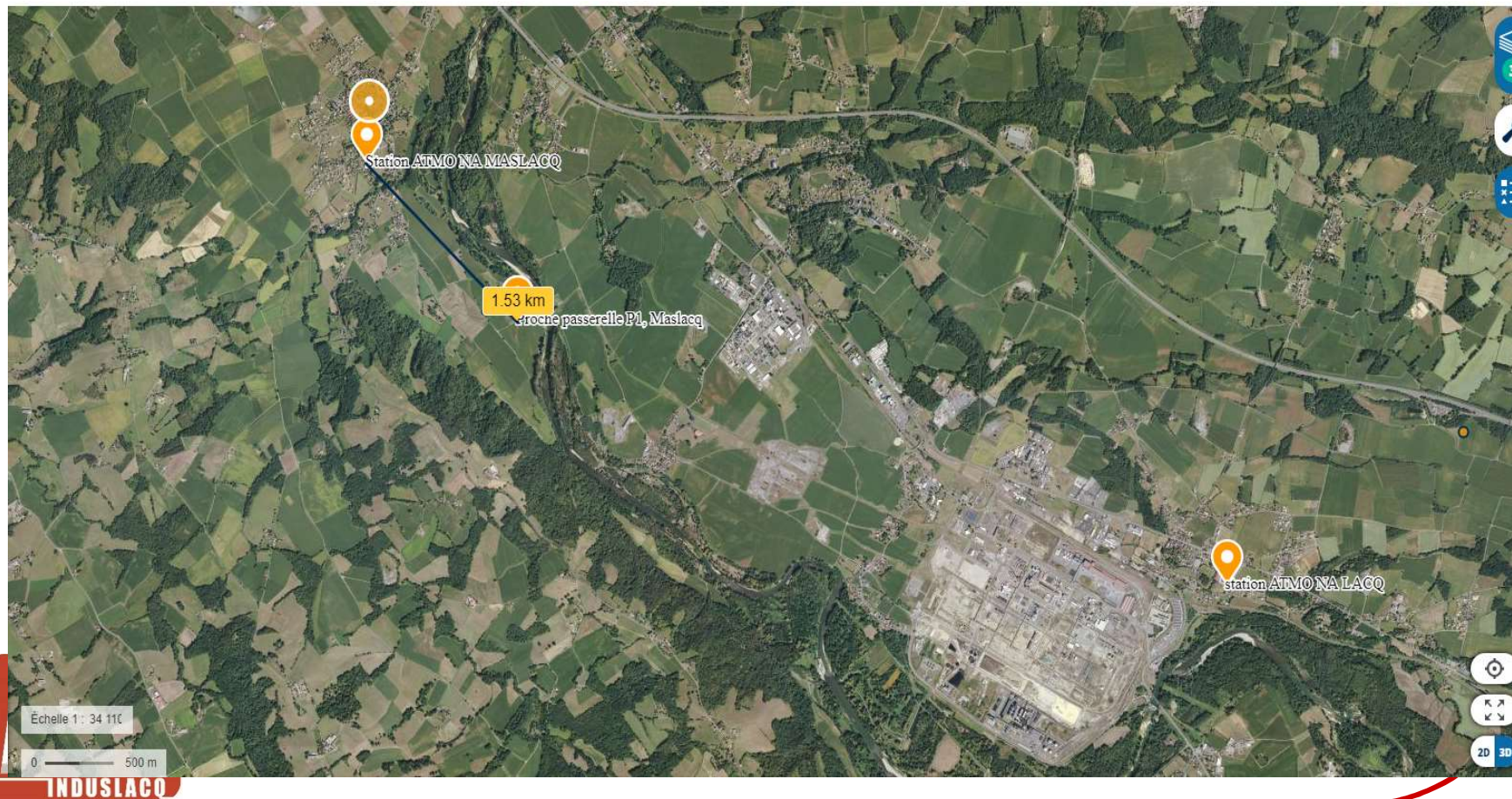


Source ATMO,
Rapport de nov 2019, Mesures du H₂S à Mont, Lacq et Maslacq

2. Rappel dernières études 2019

□ Plan d'action INDUSLACQ : Partie 2: du 25/10/19 au 20/12/2019

Carte de points de prélèvements de canisters sur 3 points, suite à la présence de pics sur l'analyseur : sur 2 journées 14/12/2019 et 29/01/2020 (station Maslacq - Passerelle P1 Maslacq - Station Lacq)



2. Rappel dernières études 2019

Plan d'action INDUSLACQ :

Partie 2 du 25/10/19 au 20/12/2019: Résultats « Canisters » vs « Analyseurs »

Déclenchement volontaire de canisters suite à la présence de pics sur l'analyseur

Date (heure locale = heure UTC + 1)	SO2 - Lacq - µg/m3	SO2 - Maslacq - µg/m3	H2S - Lacq - µg/m3	H2S - Maslacq - µg/m3	Prelevement canister pied Station Lacq à 17h45	Prelevement canister Station pied Maslacq et proche Gave pau
2019-12-14 16:00:00 UTC	99	1	5	-1		
2019-12-14 16:15:00 UTC	149	2	10	-1		
2019-12-14 16:30:00 UTC	87	1	36	-1	<==déclenchement seuil (17h30)	
2019-12-14 16:45:00 UTC	65	1	53	-1	17,8 µg/m ³ DMDS 3,4 µg/m ³ DMS	
2019-12-14 17:00:00 UTC	47	1	17	0		
2019-12-14 17:15:00 UTC	3	1	4	0		
2020-01-29 07:45:00 UTC	2	5	1	20		
2020-01-29 08:00:00 UTC	2	4	1	48	<== déclenchement seuil (9h)	
2020-01-29 08:15:00 UTC	2	5	1	30		
2020-01-29 08:30:00 UTC	2	5	1	25		
2020-01-29 08:45:00 UTC	3	6	1	18		
2020-01-29 09:00:00 UTC	2	13	1	20		
2020-01-29 09:15:00 UTC	3	19	1	18		
2020-01-29 09:30:00 UTC	3	33	1	17		33,6ug/m3 de DMS 6,62ug/m3 Methylcyclohexane 1,27ug/m3 de Benzene 8,17ug/m3 de Toluene Prelèvement au pied station Maslacq à 10h34
2020-01-29 09:45:00 UTC	3	63	2	16		1,95ug/m3 de DMS 3,28ug/m3 de Methylcyclohexane 6,83ug/m3 de Toluene Prelèvement proche gave de pau, ancienne passerelle P1 à 10h47
2020-01-29 10:00:00 UTC	4	45		13		
2020-01-29 10:15:00 UTC	4	24		10		

aucune concentration d'H₂S n'a pu être mesurée sur les 3 canisters

Suspicion de sensibilité de l'analyseur d'ATMO NA à d'autres composés

3. Objectif du projet 2020

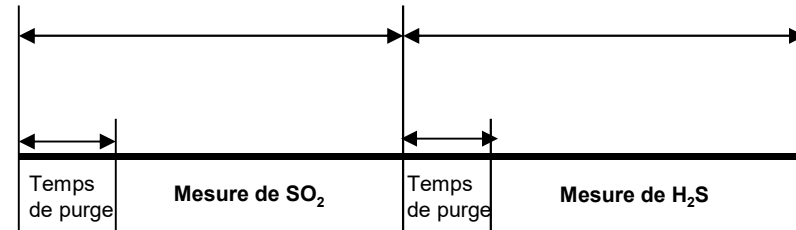
Suite aux travaux et aux résultats en 2019 pour la compréhension de la présence de « pics H₂S », la continuité de ce projet en 2020 a eu pour but :

« La vérification de la sélectivité de l'appareil en analysant d'autres composés soufrés »

4. Tests analyseur AF22E

4.1 Branchement et mise en route

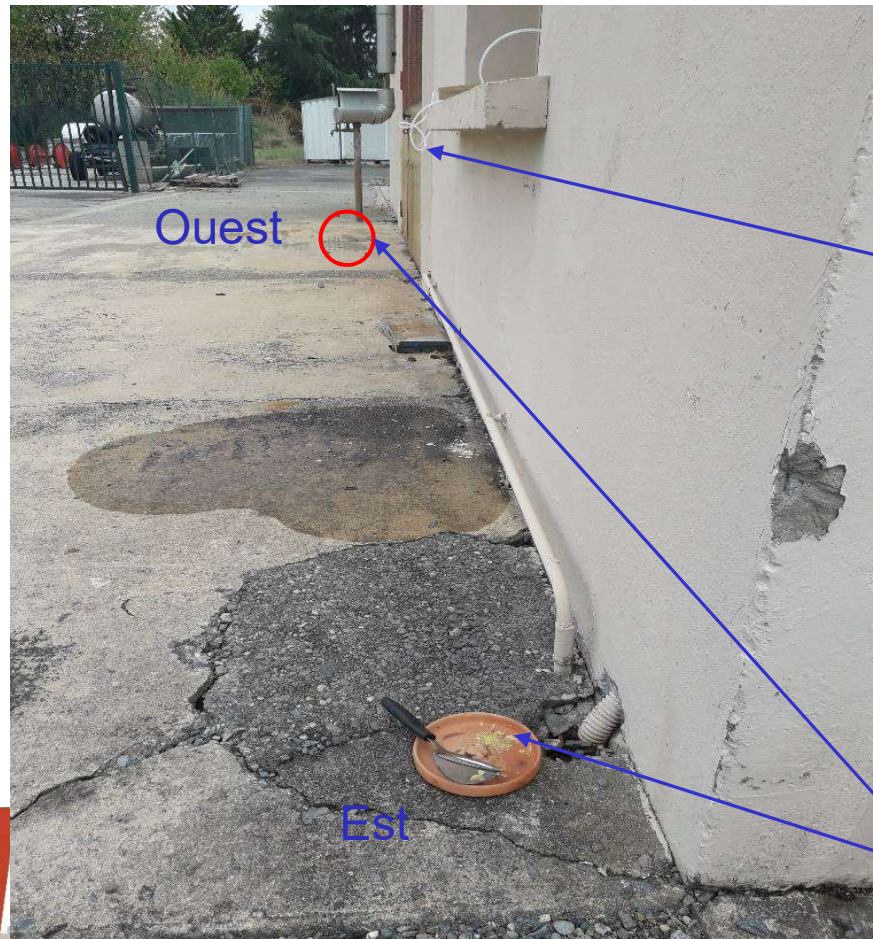
L'analyseur fonctionne en mode cyclique



Le tuyau de prélèvement est à l'extérieur

4. Tests analyseur AF22E

4.2 Test 1 : combustion du soufre



Tuyau de prélèvement

Positionnement du soufre en combustion
(à 2 m du tuyau de prélèvement 1mn à l'est
puis 1mn à 2m à l'ouest)

4. Tests analyseur AF22E

4.2 Test 1 : combustion du soufre

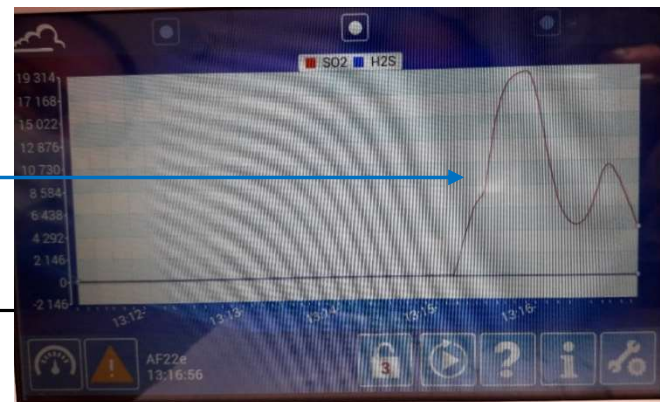
13h03 → en mode H₂S RAS



13h13 : début combustion Soufre, puis bascule → mode SO₂

En mode SO₂ → Réaction conforme

Présence d'un pic



4. Tests analyseur AF22E

4.3 Test 2 : respiration à température ambiante DMDS



Ouest



Est

Tuyau de prélèvement



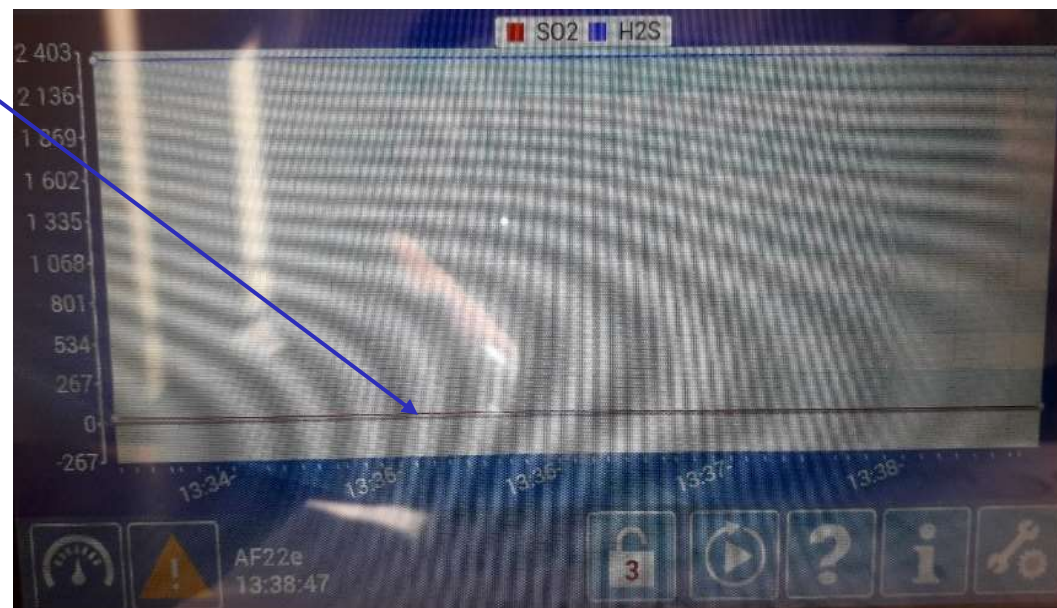
Positionnement du flacon DMDS 1mn à 2 m du tuyau de prélèvement à l'est puis 1mn à 2m à l'ouest et enfin 15s à 3cm

4. Tests analyseur AF22E

4.3 Test 2 : respiration à température ambiante DMDS

En mode SO_2

Début respiration 30s DMDS en mode SO_2 à 2m de la tête



➤ Conclusion : Pas d'induction du signal

4. Tests analyseur AF22E

4.3 Test 2 : respiration à température ambiante DMDS

En mode H₂S

-Début respiration 30s DMDS pendant le mode H₂S à 2m de la tête + prélèvement sac

→ induction d'une réponse

-→ Effet Significatif de DMDS sur la mesure H₂S

-résultat analyse sac (Ip_{rem}) = 2000 ppb DMDS



➤ → Conclusion : le DMDS influe de manière significative sur le signal H₂S



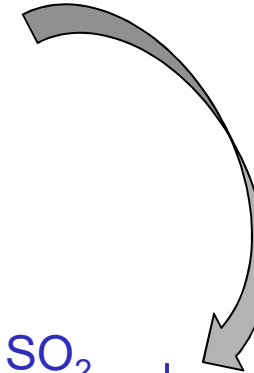
4. Tests analyseur AF22E

4.4 Test 3 : Aspiration Etalon (1ppm chacun) CS_2 , DMS, H_2S , Ethyl Mercaptan, Methyl Mercaptan

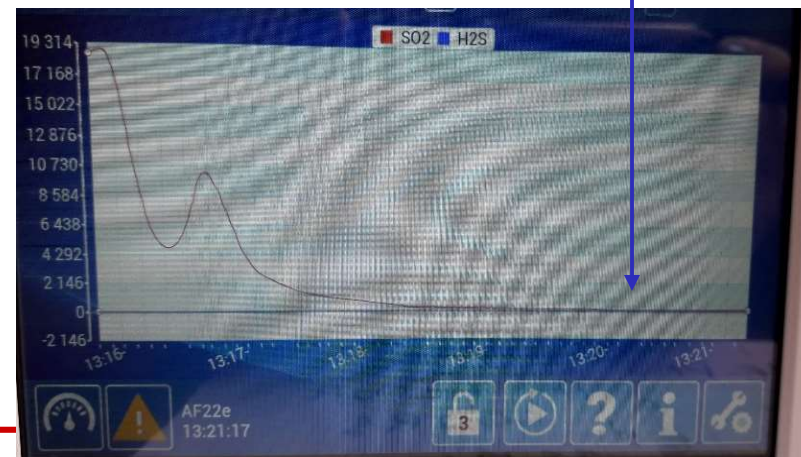
→ aspiration produit étalon pendant le mode SO_2



En mode SO_2



→ aspiration produit étalon : **RAS**, pas de réaction pendant le mode SO_2



4. Tests analyseur AF22E

4.4 Test 3 : Aspiration Etalon(1ppm chacun) CS₂, DMS, H₂S, Ethyl Mercaptan, Methyl Mercaptan

En mode H₂S

- → aspiration 15s produit étalon : réaction pendant le mode H₂S
- H₂S => pic à 3ppm, soit le triple de la concentration de H₂S de la bouteille étalon



5. Constats

➤ fonctionnement en mode SO₂ :

- Enregistrement de pic SO₂ en présence de Combustion Soufre
- Pas de pic SO₂ en présence de DMDS
- Pas de pic SO₂ en présence de CS₂, DMS, H₂S, Ethyl Mercaptan, Methyl Mercaptan

➤ fonctionnement en mode H₂S :

- Pas de pic H₂S en présence de Combustion Soufre
- Présence de « pic H₂S » en présence de DMDS
- Présence de « pics H₂S » avec un signal 3 fois supérieur à la concentration en H₂S du gaz étalon

6. Conclusions

- L'analyseur AF22E présente une réponse conforme et exempte d'interférences en mode SO₂
- L'analyseur est assujetti à des interférences notables liées aux composés organo-soufrés lors de la mesure de H₂S

7. Perspectives

- S'appuyer sur les résultats du déploiement analytique en cours (GT Emissions) pour identifier les sources potentielles d'interférents
- Utiliser les analyses du PTR-MS pour identifier des interférents